ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Д. Г. БУЛЫГИНСКИЙ

НЕОДНОРОДНОСТЬ РАБОТЫ ВЫХОДА ОКСИДНОГО КАТОДА

Во многих работах, посвященных различным вопросам физики и техники оксидного катода, последний фактически рассматривается как система, однородная по своим эмиссионным свойствам. Однако в действительности, как известно, поверхность оксидного катода имеет неоднородную работу выхода и вследствие этого неоднородное распределение эмиссии по поверхности. Упомянутая точка зрения представляет собой известное упрощение, которое, как можно показать, приводит в некоторых случаях к неверным выводам. Количественно неоднородность работы выхода можно характеризовать заданием либо функции распределения работы выхода по поверхности $\varphi(XY)$, либо функции распределения площади катода по работам выхода $\beta(\varphi)$, определяемой таким образом, чтобы величина $ds = \beta(\varphi)d\varphi$ представляла собой суммарную площадь всех элементов, имеющих работы выхода в интервале от φ до $\varphi + d\varphi$.

До настоящего времени не существовало количественного метода изучения неоднородности работы выхода, позволяющего определить вид одной из этих функций*.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу разработать экспериментальный метод определения функции распределения площади оксидного катода по работам выхода $\beta(\varphi)$.

Идея метода основана на следующем. Представим себе систему из плоского оксидного катода единичной площади и параллельного ему плоского анода. Если на анод подано некоторое задерживающее напряжение, то распределение потенциала в системе будет таким, как показано на рис. 1, где задерживающие потенциалы отложены вверх и за нуль принят уровень электрохимического потенциала катода.

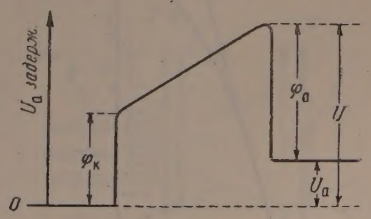


Рис. 1. Распределение потенциала в системе, состоящей из плоского оксидного катода и плоского анода, на который подано задерживающее напряжение

Нетрудно видеть, что, если бы катод и анод были совершенно однородными по работе выхода и были бы созданы некоторые идеальные условия для прохождения тока, кривая задержки в таком диоде имела бы идеальный вид, показанный на рис. 2 (кривая *a*).

При переходе от задерживающего поля к ускоряющему происходит резкий переход от экспоненциального закона возрастания к полному насыщению. В реальных условиях этот переход совершается постепенно, он растянут в некотором интервале анодных напряжений (кривая *b*). Это объясняется целым рядом причин, достаточно назвать: искажения однородности поля в промежутке, неоднородность падения напряжения в оксидном слое, неоднородность работ выхода катода и анода, объемный за-

* Метод изучения неоднородности работы выхода путем анализа вольт-амперных характеристик в режиме аномального насыщения был впервые предложен Н. П. Зингерманом (Труды Института физики АН УССР, вып. 2, стр. 57, 1952 г.).

ряд, геометрический рельеф поверхностей электродов. Однако если путем улучшения техники снятия кривой задержки добиться того, чтобы все эти факторы, кроме неоднородности работы выхода катода, были устранены, то очевидно, что из формы кривой задержки, из ее отклонения от идеальной можно извлечь данные о характере неоднородности работы выхода катода.

Это можно сделать следующим образом. Пусть приложенное к аноду напряжение таково, что потенциал его поверхности U по отношению к уровню электрохимического потенциала катода имеет промежуточное значение между максимальной и минимальной работами выхода катода. Тогда ток I_a, проходящий на анод, можно рассматривать как состоящий из двух частей. Ток с участков, имеющих работы выхода, меньшие, чем U, будет иметь везде одинаковую плотность, равную плотности тока идеальной кривой задержки:

$$j_1 = AT^2 e^{-eU/kT}.$$

С остальных участков пойдет ток, плотность которого в каждой точке определяется локальной работой выхода. Поэтому

$$I_a = AT^2 e^{-eU/kT} \int_0^U \beta(\varphi)\, d\varphi + AT^2 \int_U^\infty e^{-e\varphi/kT} \beta(\varphi)\, d\varphi.$$

Продифференцировав это выражение по U, легко получить:

$$\frac{dI_a}{dU} = -\frac{e}{kT} AT^2 e^{-eU/kT} \int_0^U \beta(\varphi)\, d\varphi.$$

Замечая, что стоящее перед интегралом выражение представляет собой производную от плотности тока идеальной кривой задержки, мы можем написать:

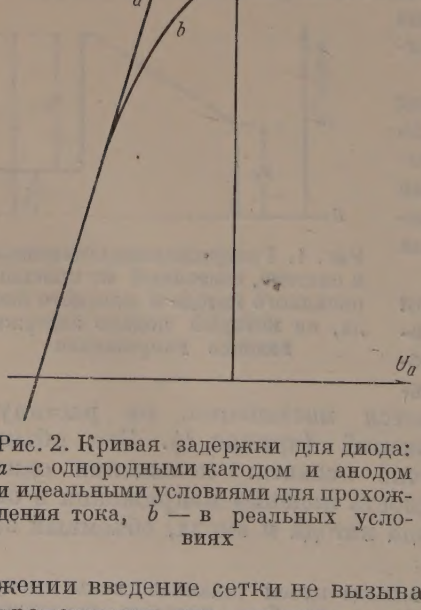


Рис. 2. Кривая задержки для диода: *a* — с однородными катодом и анодом и идеальными условиями для прохождения тока, *b* — в реальных условиях

$$\frac{dI_a}{dU} = \frac{dj_1}{dU} \int_0^U \beta(\varphi)\, d\varphi,$$

или

$$\int_0^U \beta(\varphi)\, d\varphi = \frac{dI_a}{dU} \Big/ \frac{dj_1}{dU},$$

откуда функция распределения площади катода по работам выхода $\beta(\varphi)$ может быть получена дифференцированием. Таким способом изучалась неоднородность работы выхода оксидного катода.

В настоящей работе уделялось большое внимание анализу и устранению различных факторов, могущих вызвать искажения кривой задержки. Для устранения действия объемного заряда между катодом и анодом вводилась сетка с достаточно высоким положительным потенциалом. В первом приближении введение сетки не вызывает искажения кривой задержки, так как прохождение тока по-прежнему определяется потенциалом поверхности анода. Но при наличии сетки с ускоряющим потенциалом необходим

учитывать «микрооптику», т. е. отклонения траекторий электронов от прямолинейности при пролете вблизи прутиков сетки.

Мы устраняли действие этого фактора выбором достаточно частой сетки.

Для исключения искажающего влияния падения напряжения в оксидном слое мы вынуждены были снижать верхний предел температурного интервала, в котором производились измерения, на 200—250° ниже обычной рабочей температуры оксидного катода.

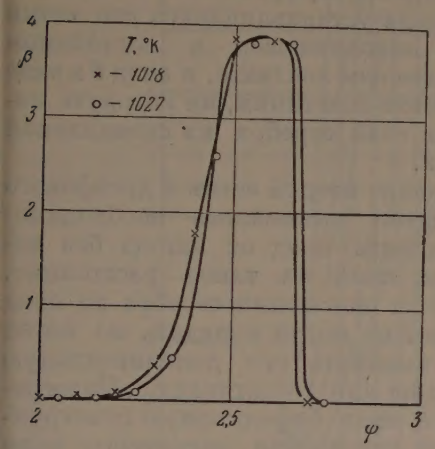


Рис. 3. Сравнение пары кривых β (φ) для катода, активированного при $t_{актив} = 900°$

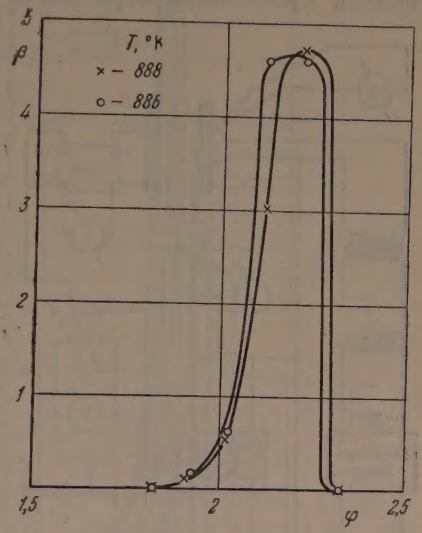


Рис. 4. То же, что на рис. 3, но при $t_{актив} = 1000°$

Был рассмотрен также ряд других возможных причин искажения формы кривой задержки и найдены способы их устранения. Но, помимо систематических искажений, которые, кажется, нам удалось сделать очень незначительными, большое значение имеют случайные ошибки типа разброса точек, которые при дифференцировании экспериментальной кривой, а тем более при двухкратном дифференцировании, резко

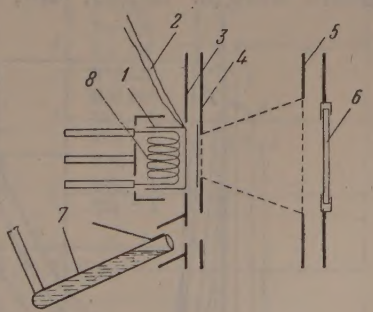


Рис. 5. Схема измерительной части прибора для исследования распределения площади оксидного катода по работам выхода: *1* — никелевый колпачок, *2* — проволочки термопары, *3* — охранный диск, *4* и *5* — сетки, *6* — анод, *7* — печь для напыления слоя серебра на анод, *8* — подогреватель

нарастают. Для оценки случайных ошибок в определении формы кривой (φ), связанных с обработкой, был поставлен следующий контрольный опыт.

Производились снятие и обработка пар кривых задержки в одинаковых для каждой пары режимах работы катода. Сравнение полученных кривых (φ) позволяло судить о точности обработки. Некоторые из полученных результатов приведены на рис. 3—4, из которых видно, что полученная точность была не настолько хороша, чтобы можно было говорить о деталях формы кривой, однако, как нам кажется, можно утверждать, что метод дает возможность определять такие количественные параметры, как

положение кривой $\beta(\varphi)$, значения максимальной и минимальной работ выхода, интервала работ выхода.

Измерительная часть прибора, в котором производились измерения, показана на рис. 5.

Катод *1* представлял собой никелевый колпачок, на торцовую часть которого наносилось оксидное покрытие. К краю торцовой части приваривались проволочки термопары *2* для измерения температуры катода. Продолжение плоскости катода составлял охранный диск *3*, служащий для поддержания однородности поля. Против катода устанавливались две сетки *4* и *5*, находившиеся в постоянном электрическом контакте, и анод *6* в виде стеклянной пластинки, на которую напылялся слой серебра из специальной печки *7*.

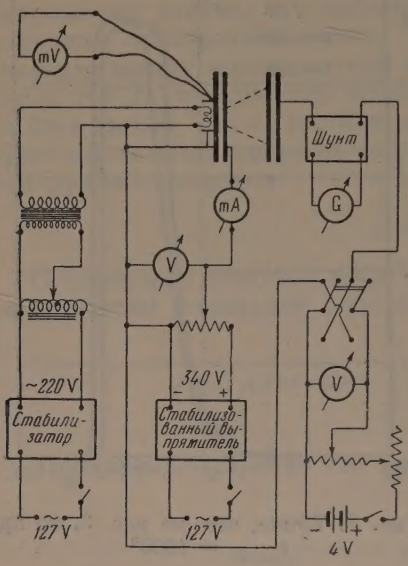


Рис. 6. Схема электрической части того же прибора

Введение второй сетки и дрейфового промежутка вызывалось необходимостью удалить анод от катода без искажения поля на такое расстояние, чтобы при напылении серебра на анод его атомы не могли попадать на катод и тем вызывать его дополнительную активацию или дезактивацию. Подогреватель *8* имел бифиллярную конструкцию для устранения магнитного поля тока накала.

Электрическая схема, обычная для такого рода измерений, показана на рис. 6. Она не требует пояснений.

В работе изучалась зависимость функции распределения площади катода по работам выхода β от степени (температуры) активации и температуры катода из BaO. SrO на керне из кремнистого никеля.

На рис. 7 показана зависимость β от температуры для плохо активированного катода. Видно, что, не меняя в пределах экспериментальной

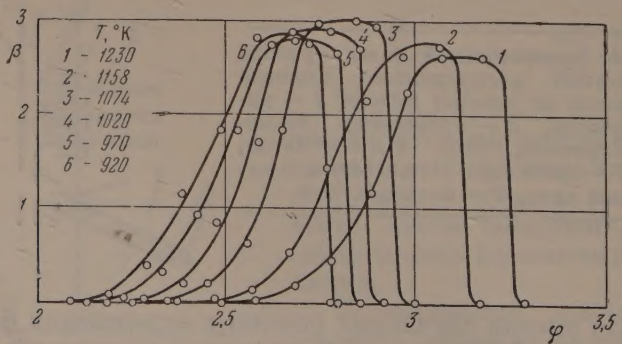


Рис. 7. Зависимость распределения площади оксидного катода, активированного при $t_{\text{актив}} = 850°$, по работам выхода от температуры катода

точности своей формы, кривая при повышении температуры катода смещается в сторону бо́льших работ выхода.

Результаты исследования зависимости β от температуры катода для нескольких температур активации показаны на рис. 8—9, причем рис. 9 соответствует «переактивированному» состоянию. Из этих рисунков видно,

ито при повышении температуры катода происходит не только сдвиг кри-
вой, но и расширение интервала работ выхода. Иными словами, измене-
ния таковы, как будто каждая из локальных работ выхода имеет тем боль-

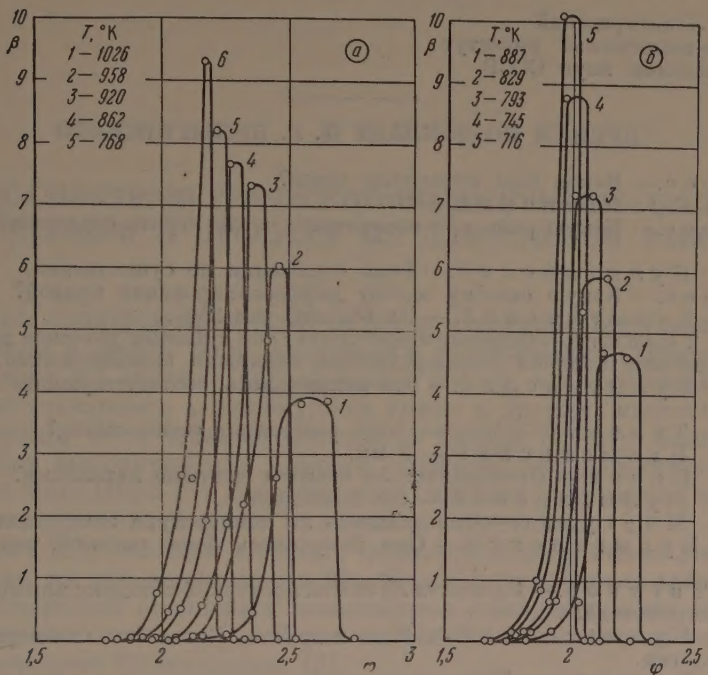


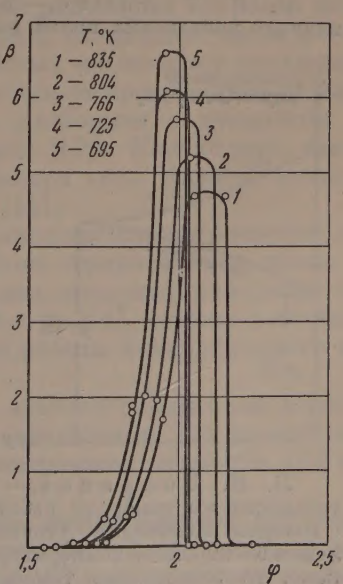
Рис. 8. То же, что на рис. 7, но для: *а* — $t_{\text{актив}} = 900°$, *б* — $t_{\text{актив}} = 1000°$

лий положительный температурный коэффициент, чем больше сама работа
ыхода. В общих чертах такой тип зависимости можно понять с точки зре-
ия теории работы выхода донорного полупроводника, которая дает
звестную формулу:

$$= \chi + \frac{E_1 - E_д}{2} + \frac{kT}{2e} \ln\left(\frac{g}{h^3 n_д} (2\pi m^* kT)^{3/2}\right).$$

Из этой формулы легко видеть, что тем-
пературный коэффициент возрастания рабо-
ы выхода действительно тем больше, чем
еньше концентрация доноров, т. е. чем
ольше сама работа выхода.

Что касается выпадения случая плохо
ктивированного катода из общей схемы
ср. рис. 7 и рис. 8—9), то оно, вероятно,
вязано с тем, что в этом состоянии катод
ельзя считать чисто донорным полупровод-
иком и формула к нему не применима.



ис. 9. То же, что на рис. 7, но для $t_{\text{актив}} = 1200°$

Проводить более детальное сравнение теории с результатами экспери-
ента едва ли имеет смысл, во-первых, потому, что точность эксперимен-
альных данных для этого недостаточна, и, во-вторых, из-за того, что вхо-

дящую в формулу концентрацию доноров $n_д$ нельзя считать не зависящей от температуры. В действительности она меняется с температурой по ряду причин, которые трудно учесть.

Ленинградский
Физико-технический институт
Академии наук СССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Д. Г. БУЛЫГИНСКОГО

Вопрос.— Каков был потенциал сетки?

Д. Г. Булыгинский — 100 V.

Вопрос.— Какую роль при измерениях могло играть отражение электронов от анода?

Д. Г. Булыгинский.— Роль отражения не существенна.

Вопрос.— Какую ошибку вносит дифференцирование кривой?

Д. Г. Булыгинский.— Не больше, чем 25%.

К. Б. Толпыго.—Формула предполагает ток с разных участков независимым, однако вследствие наличия неоднородностей возможно взаимовлияние.

Д. Г. Булыгинский.— Это исключалось соответствующим выбором напряжения.

К. Б. Толпыго.— Каково было расстояние сетка—катод?

Д. Г. Булыгинский.— 5 мм.

Б. Н. Попов.— Проводились ли опыты с чистыми металлами?

Д. Г. Булыгинский.— Не проводились.

Н. Д. Моргулис.— Определялась ли температура электронов?

Д. Г. Булыгинский.— Она получалась более высокой, чем температура решетки.

Г. А. Тягунов.— Являются ли опыты проверкой методики или исследованием определенного катода?

Д. Г. Булыгинский.— И то и другое. Катод был стандартным, заводской технологии.

Г. А. Тягунов.— Желательно провести эти же опыты с чистым металлом.

Д. Г. Булыгинский.— Согласен, это представляет интерес.

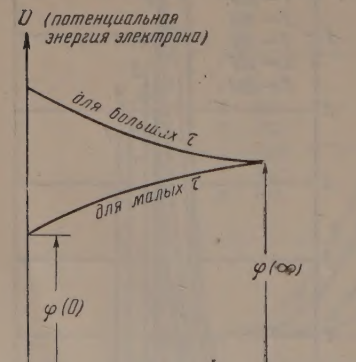
Н. Н. Якимов.— Какова была плотность тока?

Д. Г. Булыгинский.— 0,5 mAсм$^{-2}$.

И. М. Бронштейн.— На сетке должен иметь место динатронный эффект. Наблюдался ли он?

Д. Г. Булыгинский.— Падение анодного тока вследствие этого эффекта было незначительным.

К. Б. Толпыго.— Катод по поверхности не однороден, поэтому возможно влияние контактных полей пятен. Методика не способна учитывать неоднородности меньшие, чем 10^{-6} см.



Д. Г. Булыгинский.— Наличие сетки устраняло влияние контактных полей пятен.

С. И. Пекар.— В случае, когда удельный дипольный момент двойного слоя τ не постоянен вдоль поверхности, работа выхода в месте с малым τ не определяется значением τ в этом месте, так как потенциал продолжает расти в вакууме по мере отдаления от поверхности вследствие электростатического влияния дипольных моментов соседних участков поверхности (см. рисунок). Ток эмиссии в точке с малым τ определяется работой выхода $\varphi(\infty)$. Докладчик же в своих формулах в качестве работы выхода взял $\varphi(0)$, т. е. существенно завысил теоретическое значение тока эмиссии в точках с малым τ.

Н. Д. Моргулис. Настоящий вопрос является очень важным. Необходимо учесть все элементы методики по измерению начальных скоростей.

Л. Н. Добрецов.— По существу правы и т. Толпыго и т. Пекар. В действительности мы измеряем работу выхода по некоторой поверхности, не совпадающей с катодом. Необходимо уточнять и совершенствовать методику. Что касается определения электронной температуры, то здесь устранен ряд методических ошибок и выяснено, что электронная температура несколько превышает термодинамическую.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Г. Я. ПИКУС

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ КАТОДОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ДЛИТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Масс-спектрометрический метод в последние годы нашел широкое применение в целом ряде физических исследований. Помимо большого числа работ по анализу органических смесей, по исследованию взаимодействия электронов с молекулами газов и других, имеется ряд работ, посвященных исследованию оксидного катода (о. к.). Большинство из этих работ выполнено при помощи стеклянно-металлического масс-спектрометра типа Нира [1], откачиваемого насосом, с теми или иными незначительными изменениями и усовершенствованиями.

Олдрич [2], помещая в камеру ионизатора металлическую ленту с нанесенными на нее карбонатами Ba, Sr и Ca, исследовал зависимость скорости испарения различных компонентов оксидного слоя от материала подложки и ее температуры. Более подробное исследование этого вопроса было проведено Пельчовичем [3].

Плумли и Смит [4] исследовали продукты испарения о. к.; при этом область катода отделялась от области ионизации специальной диафрагмой, при помощи которой можно было отделить испаряемые заряженные частицы от нейтральных. Стир [5], а также частично Плумли и Смит попытались исследовать при помощи масс-спектрометра выделяемые о. к. газы в процессе его активации.

Ряд работ [4, 6, 8] посвящен исследованию некоторых вопросов эмиссии отрицательных ионов из о. к. как в процессе активации, так и в течение нескольких первых часов его работы. Этому же вопросу посвящены еще две работы с несколько отличающимися один от другого типами масс-спектрометрических трубок (металлическая разборная с поворотом на 180° [9] и стеклянная с сильфоном и шлифами [10]). Необходимо также отметить попытку применения масс-спектрометра типа Нира к исследованию вопросов физики высокого вакуума [11].

2. В нашей лаборатории мы применили масс-спектрометрический метод к исследованию выделения газов и эмиссии отрицательных ионов из оксидного [12] и металлогубчатого [13] катодов, продуктов испарения металлогубчатого *L*-катода, процесса активации о. к. [14], а также к исследованию связывания остаточных газов во время работы ионизационного манометра [15].

В отличие от цитированных выше работ, в своих работах мы использовали цельностеклянную отпаянную лампу-анализатор, что давало возможность работать в нормальном режиме электронных приборов при вакууме порядка 10^{-7} — 10^{-8} мм рт. ст.

Конструкция лампы и электрическая часть схемы прибора представлены на рис. 1. Своей средней частью, состоящей из трубки ϕ12 мм, изогнутой по дуге в 60° с радиусом кривизны 100 мм, лампа помещалась в секторное магнитное поле электромагнита.

Основными деталями собственно источника положительных ионов газа являются: камера ионизатора *1* в виде цилиндрической коробочки, вытягивающая *2* и ускоряющая *3* диафрагмы и вольфрамовый катод *4*,

заключенный в цилиндр Венельта *5*. Все детали изготовлялись из никелевой жести толщиной 0,2 мм, причем диафрагмы для прочности делались двойными.

Размеры щелей и расстояния между электродами указаны на рис. 1. Диафрагмы и камера монтировались на четырех керамических трубках

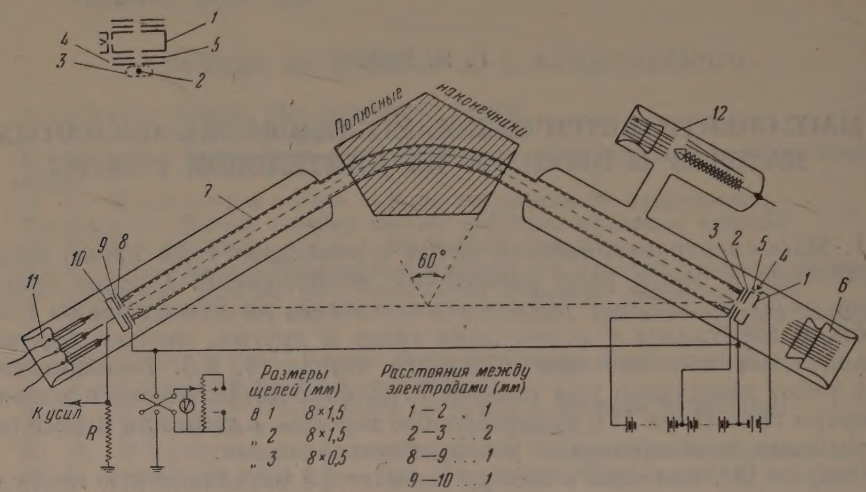


Рис. 1. Конструкция лампы-анализатора для масс-спектрометрических исследований оксидного катода; *1* — камера ионизатора, *2* — вытягивающая диафрагма, *3* — ускоряющая диафрагма, *4* — вольфрамовый катод, *5* — цилиндр Венельта, *6* — монтажная ножка, *7* — аквадаг, *8* — ограничивающая диафрагма, *9* — противодинатронная диафрагма, *10* — коллектор ионов, *11* — монтажная ножка, *12* — ионизационный манометр. В левом верхнем углу приведено видоизменение конструкции ионного источника для исследования газов в лампе при работающем катоде: *1* — камера ионизатора, *2* — катод, *3* — управляющая сетка, *4* — анод, *5* — диафрагма

посредством держателей. Смонтированный источник укреплялся на 10-электродной ножке *6*, два ввода которой были сделаны высоковольтными. При заварке в лампу система центрировалась при помощи распорок, укрепленных на траверсах ножки.

Ионы, образующиеся в камере *1* за счет ионизации остаточного газа электронами с энергией 140 eV, вытягивались при помощи диафрагмы *2* и затем ускорялись до энергии 800 eV. Во избежание рассеяния ионного пучка внутренняя часть трубки-анализатора покрывалась слоем аквадага *7*, находящимся под потенциалом ускоряющей диафрагмы *3*.

Приемное устройство, состоящее из ограничивающей *8* и противодинатронной *9* диафрагм и коллектора ионов *10*, выполненного в виде фарадеева цилиндра, монтировалось на 3-электродной ножке *11* с хорошей электрической изоляцией. Ионные токи в цепи коллектора измерялись при помощи усилителя постоянного тока с чувствительностью $\sim 10^{-15}$ А, собранного на электрометрическом тетроде 1Э1П (или ЭМ-3) по мостовой схеме Барта [16].

Теоретическая разрешающая способность нашей масс-спектрометрической системы, определяемая отношением

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{d_1 + d_2}{R},$$

где m — массовое число, d_1 и d_2 — ширина соответственно входной и выходной щелей и R — радиус траектории ионов, составляли величину порядка 0,01, что вполне достаточно для исследования масс в области 0 ÷ 50

(область масс выделяемых газов) и 0 ÷ 150 (область масс продуктов испарения катода).

Лампа снабжалась модифицированным ионизационным манометром *12* Алперта [17] как для надежного измерения низких давлений, так и для понижения давления в самой лампе.

Питание электрической схемы масс-спектрометра осуществлялось при помощи сухих батарей и аккумуляторов, что обеспечивало вполне стабильную и надежную работу прибора. Для уменьшения влияния электрических помех все питание масс-спектрометра и усилителя и коллекторная часть лампы экранировались.

Сечение полюсных наконечников электромагнита и расположение лампы между ними показаны на рис. 1. Ширина зазора между полюсами равна 13 мм, что позволяет при сравнительно небольших токах электромагнита получать магнитные поля, достаточные для анализа ионов с $m \approx 200$. Питание электромагнита осуществлялось кислотными аккумуляторами, дававшими достаточную стабильность магнитного поля.

Масс-спектрограмма получалась при изменении магнитного поля, которое измерялось при помощи висмутовой спирали, помещенной в зазор между полюсами магнита и предварительно проградуированной посредством измерителя магнитной индукции ИМИ-1.

Градуировка системы по массам производилась по источнику положительных ионов щелочных металлов Na^{23}, K^{39} и Rb^{85}. В области малых масс опорные точки для градуировочной кривой давали линии водорода H_1^+, H_2^+ и гелия He^+, получавшиеся при ионизации газов в трубке. Еще две точки дают наиболее интенсивные линии азота и паров воды в лампе, откачиваемой насосом.

Чтобы иметь возможность исследовать состав остаточных газов в лампе при работающем в нормальных условиях катоде, мы видоизменяли конструкцию ионного источника, как показано на рис. 1 (вверху). В этом случае непосредственно к камере ионизатора *1* примыкает смонтированная на той же ножке система катода (оксидного или металлогубчатого), включающая катод *2*, управляющую сетку *3* и анод *4*. Система катода отделяется от ионного источника специальной диафрагмой *5*, которая, будучи соединена с катодом, позволяет исключить ионизацию остаточного газа электронами из системы катода, как это делалось и авторами [4]. Такое устройство, очень простое по конструкции, позволяет также исследовать (при соответствующем изменении полярности напряжений на источнике) образующиеся в системе катода отрицательные ионы.

3. Аналогично сконструированную лампу-анализатор мы применяли также для исследования выделяемых о. к. газов при активации [14]. Однако, в отличие от только что описанной, эта лампа была не отпаянной, а откачивалась паро-масляным насосом ММ-40. Кроме того, масс-спектрометр посредством двух тонких капилляров с различной пропускной способностью был связан с другой лампой со шлифом, в которую помещались исследуемые стандартные оксидные катоды 6-вольтовой серии. Эта вторая лампа могла откачиваться другим насосом ММ-40, а давление в ней измерялось при помощи термопарного и ионизационного вакуумметров. Такое устройство давало возможность исследовать выделяемые катодом газы в процессе его активации по общепринятой заводской технологии, в отличие, например, от [4], где катод для этого помещался непосредственно в масс-спектрометр.

Дело в том, что давление выделяющихся при активации газов, особенно в начальной стадии, настолько велико ($10^{-4} \div 10^{-1}$ мм рт. ст.), что масс-спектрометр перестает работать, и, для того чтобы иметь возможность исследовать состав газов, выделяющихся, например, при данной температуре, необходимо длительное время обезгаживать катод при этой температуре. При этом не исключена, однако, возможность изменения состава выделяющихся газов.

Примененная нами система напуска газов, выделяющихся при активации о. к., схематически изображена на рис. 2. Капилляр *1* с большой пропускной способностью мог перекрываться краником и связь лампы *2* с катодами *4* с масс-спектрометром осуществлялась тогда только через тонкий капилляр *3*, пропускная способность которого была в 10 раз меньше, чем капилляра *1*. Это делалось для того, чтобы при изменении давления в лампе *2* в пределах $10^{-1} \div 10^{-4}$ мм рт. ст. давление в масс-спектрометре не превышало $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Благодаря тщательной откачке всей системы давление в масс-спектрометре перед началом измерений было в пределах $3 \div 5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., а давление в лампе *2* после отключения ее от насоса не поднималось в течение 10 мин выше чем до $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

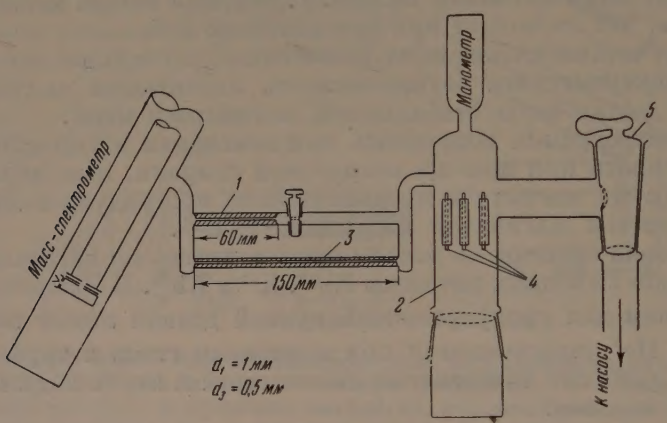


Рис. 2. Система для напуска в масс-спектрометр газов, выделяющихся из оксидного катода при его активации: *1* — капилляр с большой пропускной способностью, *2* — лампа для активации катодов, *3* — капилляр с малой пропускной способностью, *4* — исследуемые катоды, *5* — кран

После получения качественной масс-спектрограммы газов, выделяющихся при прогреве катода, масс-спектрометр настраивался на один из определенных в газах компонентов и наблюдалось изменение высоты его пика на различных этапах активации о. к. Для этого лампа *2* при помощи крана *5* отключалась от насоса, катод на первом этапе разложения карбонатов и биндера накалялся до определенной температуры и в конце минутной экспозиции замечалась максимальная высота пика соответствующего компонента газа, которая в дальнейшем служила мерой количества этого компонента. Затем лампа *2* откачивалась и вся процедура повторялась сначала, но уже для другой температуры катода, и так до достижения температуры $T = 1400°$ K ($U_н = 12$ V). На втором этапе, когда катод активировался с отбором анодного тока, время от времени (через 3—5 мин) кран *5* перекрывался на 1 мин и также определялась максимальная высота пика данного компонента. Такие измерения повторялись многократно и показали вполне удовлетворительную воспроизводимость.

Для того чтобы по высоте пиков можно было определять количественные соотношения различных газовых компонентов, эти первичные отсчеты нормировались как на относительный перепад давлений на двух использованных капиллярах, так и на относительную вероятность ионизации различных компонентов [18]. Здесь необходимо отметить, что определяемые таким образом количества газа, выделяющиеся в течение 1 мин на первом этапе активации катода, не являются, конечно, равновесными, но характеризуют данную технологию. Это, однако, не снижает ценности полученных таким образом данных, поскольку именно такие условия имеют место в процессе формирования о. к. в реальных электровакуумных при-

борах. Результаты этих исследований кратко изложены в [14], и мы на них здесь останавливаться не будем. Для исследования отрицательных ионов, образующихся в системе о. к. при его активации, последний помещали непосредственно в масс-спектрометр, как описано выше.

4. Как установлено в настоящее время, одним из существенных факторов, определяющих качество работы и срок службы о. к. в электронном приборе, является наличие газа в последнем [19]. Присутствие остаточного газа приводит как к распылению поверхностного активного слоя катода ионной бомбардировкой, так и к химическому связыванию свободного бария в этом слое. Для того чтобы правильно оценить действие остаточных газов на о. к., необходимо знать не только их суммарное давление, но и качественный и количественный их состав в реально работающем электровакуумном приборе. Однако, несмотря на большую актуальность этого вопроса, он до настоящего времени почти не исследовался [4]. В связи с этим мы и применили описанную выше масс-спектрометрическую методику к исследованию содержания газов в отпаянной лампе с реально работающим оксидным термокатодом. Первые результаты этого исследования для некоторого типичного случая описаны в [12]. В настоящей работе исследования распространены на более общий случай работы о. к.— в условиях, близких к реальным. Объектом исследования служил заводской катод для ламп типа 6Н8 с керном из кремнистого никеля и двухкарбонатным покрытием.

В общем случае состав остаточных газов должен существенно зависеть от типа прибора и конкретной технологии его изготовления. Однако, сведя к минимуму выделение газов металлической арматурой и стеклом лампы тщательной откачкой и обезгаживанием, можно исследовать характерные особенности газосодержания, связанные непосредственно с работой о. к., т. е. то общее, что присуще всем электронным приборам, содержащим о. к.

После прогрева стекла лампы до температуры 450° в течение нескольких часов и прогрева металлических деталей токами высокой частоты о. к. активировался обычным способом. Затем распылялся бариевый газопоглотитель, и лампа отпаивалась. Давление в ней после отпайки составляло $\sim 10^{-6}$ — 10^{-7} мм рт. ст. При помощи ионизационного манометра давление в лампе понижалось до величины порядка 10^{-8} мм рт. ст. В этом состоянии снималась масс-спектрограмма остаточного газа, которая в дальнейшем считалась фоном.

Для выяснения влияния электролитических процессов в о. к. и электронной бомбардировки анода на содержание газов лампы ставились на испытательный стенд, где их о. к. работали при нормальном накале ($T = 1100°$ К) в одном из трех режимов:

1) безэмиссионном, т. е. $I_a = 0$;

2) 4-вольтовом ($U_a = 4$ V, $I_a = 7$ mA, что соответствует $j = 15$ mA см$^{-2}$), при котором отсутствуют процессы диссоциации;

3) 240-вольтовом ($U_a = 240$ V, $I_a = 7$ mA).

Исследования на таких лампах, как и в [12], заключались в периодических измерениях при работающем в одном из трех режимов катоде масс-спектрограммы остаточного газа, его суммарного давления, эмиссии отрицательных ионов и эмиссионной способности катода в недокале (в режиме $U_н = 1{,}2$ V, $U_a = 4$ V). При измерении давления манометр включался на короткое время (10 ÷ 15 сек) для предотвращения возможного связывания газа [15].

Здесь необходимо отметить, что получаемая масс-спектрограмма газа характеризует некоторое состояние динамического равновесия, определяемое, с одной стороны, выделением газа о. к. и арматурой лампы и, с другой стороны, связыванием газов газопоглотителем и стенками лампы. Типичная начальная масс-спектрограмма, полученная через 0,5 часа после включения о. к. в лампах, работавших в безэмиссионном и 4-вольтовом

режимах, представлена на рис. 3. Здесь же заштрихованными пиками представлен и типичный для всех исследованных ламп фон. На этом рисунке обращает на себя внимание повышение по сравнению с фоном пиков

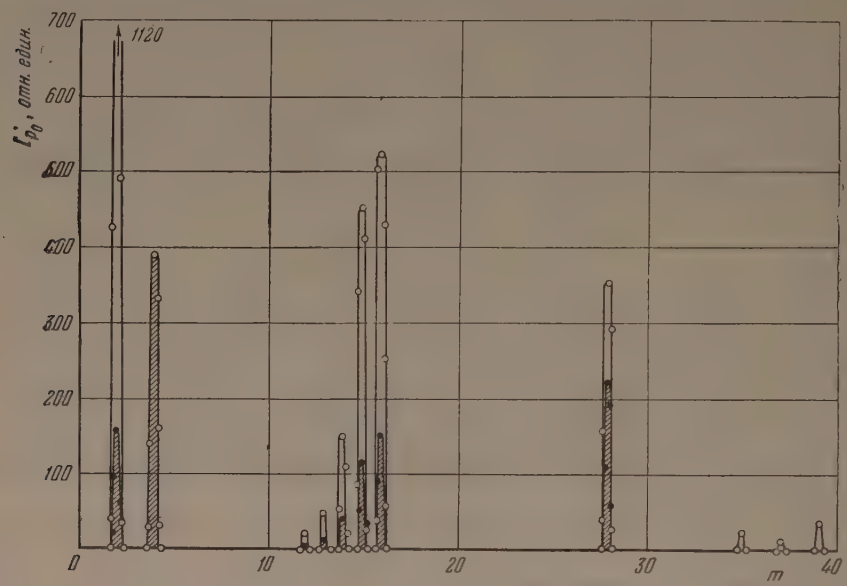


Рис. 3. Масс-спектрограмма газов, выделившихся с оксидного катода в течение 30 мин после его включения в лампах, работавших в безэмиссионном и 4-вольтовом режимах. Заштрихован типичный для этих ламп фон

m =2(H_2), m = 28 (смесь N_2 + CO), а также появление пиков хлора (m = 35 и 37) при включении о. к. Для оценки доли N_2 и CO в их смеси можно воспользоваться тем фактом, что при понизации CO электронами

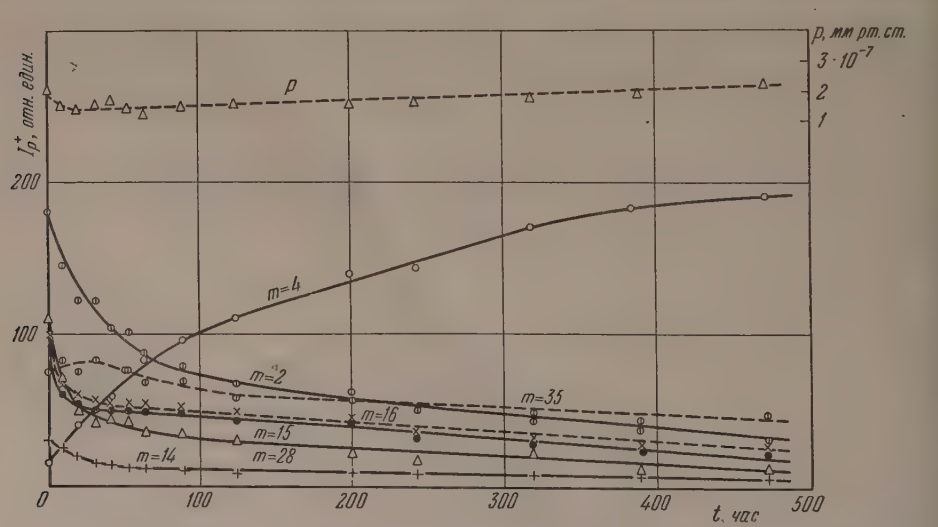


Рис. 4. Зависимость высоты пиков основных компонентов остаточного газа в лампах, работавших в безэмиссионном режиме (U_a = —10 V, I_a = 0), от времени работы ламп после включения

появляются заметные и притом примерно одинаковые количества ионов C^+ и O^+ [20]. Специально проведенные нами опыты дали такой же результат. Из спектра же рис. 3 видно, что пик C^+ (m = 12) в десятки раз меньше

пика $m = 16$, откуда можно заключить, что пик $m = 28$ обусловлен в основном азотом N_2. Наличие группы пиков с $m = 13 \div 16$, по-видимому, обусловлено остатками органических соединений (в частности метана CH_4).

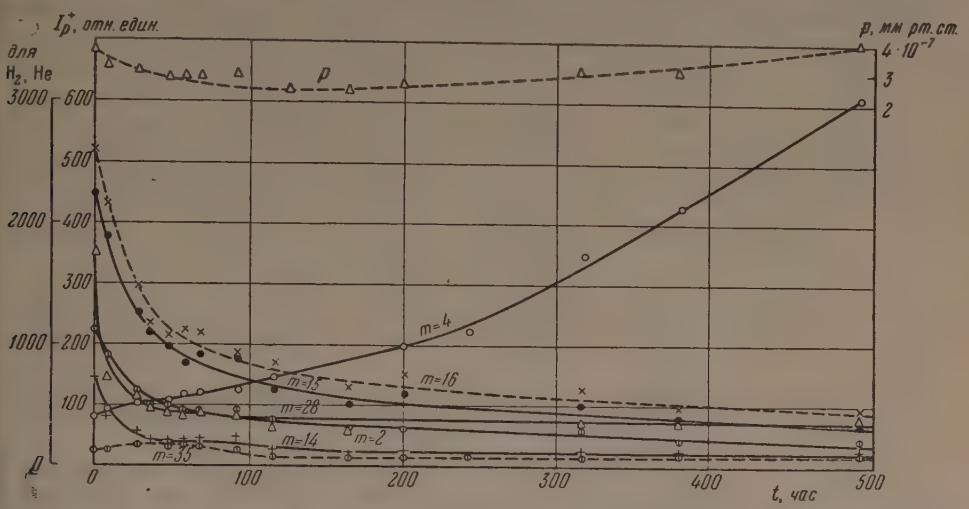


Рис. 5. То же, что на рис. 4, но при работе ламп в 4-вольтовом режиме ($U_a = 4$ V, $I_a = 7$ mA)

В пользу такого заключения говорит тот факт, что в спектре ионизации метана электронами с энергией ~100 eV наблюдаются пики с $m = 16 \div 13$ с соотношением высот 49 : 41 : 4,3 : 1,9 [21]. Соотношение высот пиков

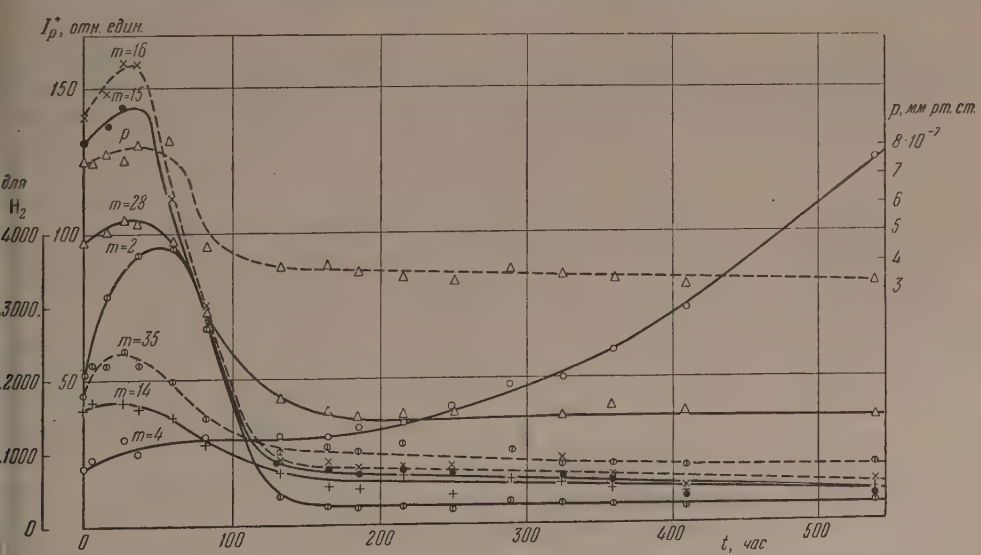


Рис. 6. То же, что на рис. 5, но при работе ламп в 240-вольтовом режиме ($U_a = 24$ 0 V, $I_a = 7$ mA)

с такими же массами на рис. 3 почти такое же, за исключением $m = 14$, обусловленного частично атомами N.

Масс-спектрограмма газа в лампах, работающих в режиме $U_a = 240$ V, отличается от приведенной выше значительно большими величинами пиков, особенно H_2 и группы с $m = 13 \div 16$, а также появлением пика с $m = 18$, по-видимому, паров воды.

В первых наших лампах [12], содержавших катоды, изготовленные в нашей лаборатории, наблюдался также довольно заметный пик молекулярного кислорода O_2.

На рис. 4—6 представлен типичный временной ход изменения высоты пиков основных компонентов остаточного газа в лампах для трех режи-

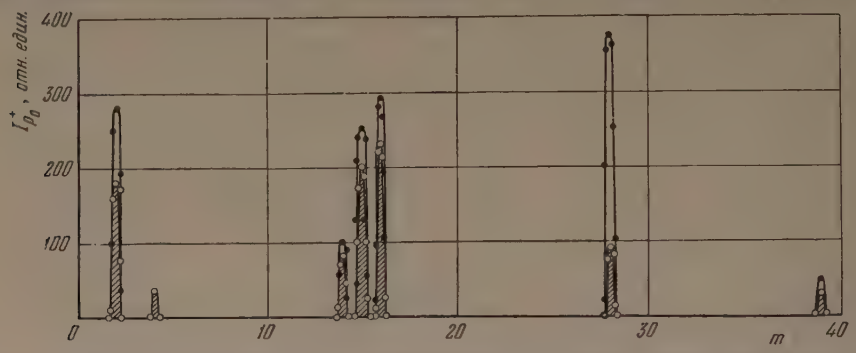


Рис. 7. Масс-спектрограмма газов, выделившихся из керна катода (без оксидного покрытия) через 30 мин после включения лампы. Заштрихован фон лампы

мов работы катода в течение приблизительно 500 час. Из этих рисунков видно, что связывание различных газов в лампах происходит по-разному, причем основные изменения в содержании газов наблюдаются в течение первых примерно 100 час работы. Обращает на себя внимание тот факт, что масс-спектрограммы остаточного газа и их временные изменения в случае эмиссионного 4-вольтового и безэмиссионного режимов практи-

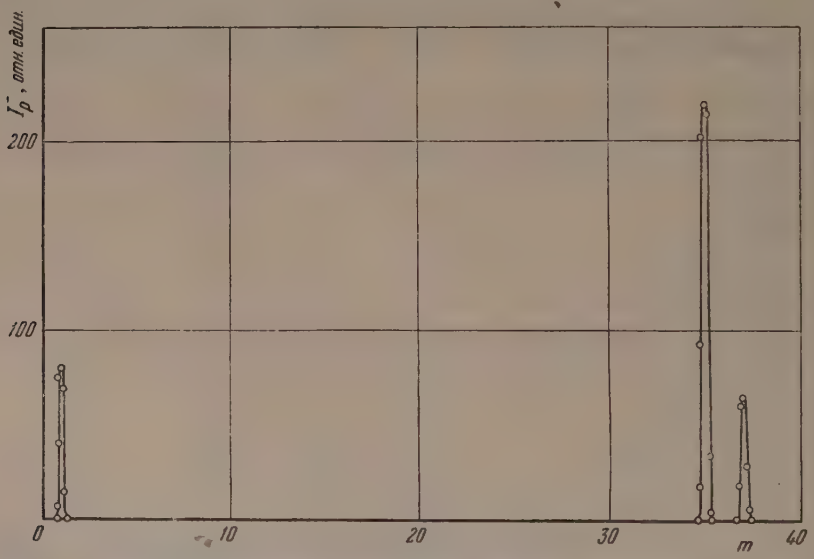


Рис. 8. Типичный для ламп с оксидным катодом масс-спектр отрицательных ионов. Ток эмиссии $I_e = 10$ mA

чески одинаковы, откуда можно заключить, что электролитические процессы в о. к. практически не влияют на содержание газов в приборе.

Существенно другую картину представляет временной ход изменения содержания компонентов в лампах 240-вольтового режима, где в первые 100 ÷ 150 час наблюдается не монотонное уменьшение их количества, а, наоборот, рост до максимума с последующим спаданием, как и в первых двух случаях. Более того, если лампу, проработавшую 550 час в 4-вольтовом режиме, перевести затем в 240-вольтовый, временное изменение масс-спектрограммы получается таким же, как и в начальной части

рис. 6. Поскольку 240-вольтовый режим отличается от 4-вольтового олько интенсивной электронной бомбардировкой анода, естественно за-ключить, что повышение давления газа в этом случае обусловлено выде-лением газов анода при его бомбардировке электронами. Таким образом, основная доля остаточных газов при наличии электронной бомбардировки обусловлена выделением газов анодом даже при очень тщательном его обезгаживании. При этом основная доля выделяющегося газа приходится на водород H_2.

Чтобы учесть влияние керна катода и подогревателя на содержание газов, была изготовлена аналогичная лампа, но в нее были помещены только керн с подогревателем без оксидного покрытия. На рис. 7 представлена

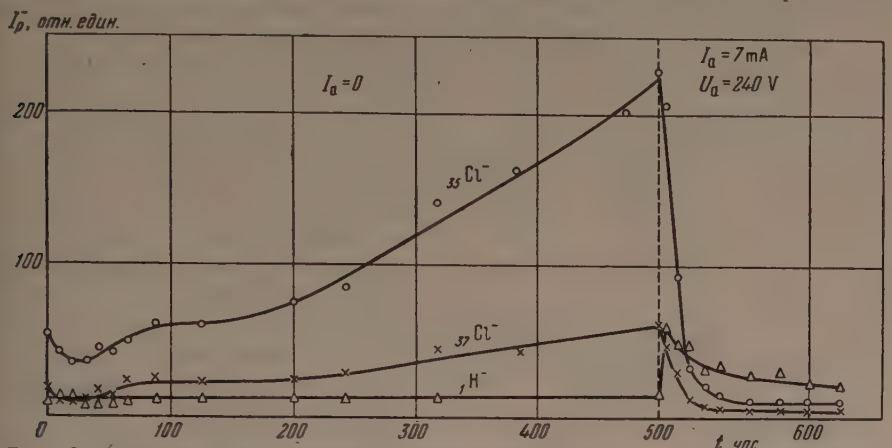


Рис. 9. Сравнение зависимостей эмиссии ионов хлора и ионов атомарного водорода оксидным катодом лампы от времени работы катода в безэмиссионном (слева) и эмиссионном (справа) режимах

ачальная масс-спектрограмма остаточного газа и фона (заштрихованные ики), полученная с такой лампой, откуда видно, что роль керна в газосо-ержании приборов очень невелика по сравнению с катодом. Об этом же го-орит и временно́е изменение масс-спектрограммы газа, которое показало, то через 10—20 час работы масс-спектрограмма газа становится неотли-имой от фона.

Значительный интерес представляет также изменение во времени со-ержания гелия He. Как можно видеть из рис. 4—6, количество его лампе непрерывно растет в течение всего срока испытаний, достигая ерез 500 час величины, в десятки раз большей начальной. Объяснение того явления заключается в непрерывной диффузии гелия в лампу из тмосферы [22]. Естественно, что этот диффузионный поток будет огра-ичивать предельное давление остаточных газов в лампах со стеклянной оболочкой (молибденовое стекло).

Один из самых существенных результатов нашего исследования — вы-снение того, что в высоковакуумном приборе с о. к. длительное время огут присутствовать заметные количества химически очень активных азов — хлора и кислорода. Парциальные давления этих газов, по нашей ценке,— порядка 10^{-9} мм рт. ст., т. е. представляют собой величину, до-ольно заметную с точки зрения возможного химического отравления о. к. процессе длительной его работы.

С другой стороны, по мере работы лампы состав газа в ней меняется аким образом, что через несколько сот часов работы основная доля его 90 % и более) приходится на гелий (химически не активный газ) и водо-од. Бомбардировка о. к. быстрыми ионами этих газов также может вы-вать заметное ухудшение его эмиссионных свойств в течение срока лужбы.

Таким образом, наряду с распылением поверхностного слоя о. к. ионной бомбардировкой, может иметь место и заметное химическое отравление его. Однако каков удельный вес того или иного механизма отравления о. к. в течение срока его службы — на основании полученных данных ответить трудно. Связанному с этим вопросу о механизме отравления о. к. при низких давлениях кислорода посвящена работа А. Е. Кулика и Н. Г. Находкина [23].

Параллельно с исследованиями содержания газов в лампе были проведены некоторые измерения эмиссии отрицательных ионов, образующихся в системе катода. Этот вопрос имеет большое самостоятельное значение. На рис. 8 представлен типичный для большинства испытанных ламп начальный масс-спектр отрицательных ионов, состоящий в основном из ионов атомарного водорода H_1^- и изотопов хлора. В некоторых случаях наблюдались еще небольшие пики атомарного и молекулярного кислорода.

В лампах, работавших в режимах с отбором анодного тока при анодных напряжениях 4 и 240 V, наблюдалось непрерывное спадание эмиссии отрицательных ионов до очень малой величины через несколько сот часов работы. Другая картина получается в случае работы катода в безэмиссионном режиме. Здесь после небольшого спадания в первые несколько десятков часов работы наблюдается непрерывное возрастание эмиссии ионов хлора, как это видно из левой половины рис. 9, хотя одновременно отбираемый с катода в момент измерения электронный ток оставался все время одним и тем же (5 mA). В то же время ток ионов H_1^- оставался неизменным. Переключение катода этой же лампы в эмиссионный режим приводит к такому же быстрому спаданию эмиссии ионов Cl^- (рис. 9, справа), как и в случае ламп, работавших с самого начала в эмиссионном режиме. Возможно, это связано с возрастанием градиента потенциала в слое оксида при работе о. к. в безэмиссионном режиме, приводящим к ускорению диффузии ионов хлора Cl^- на поверхность о. к.

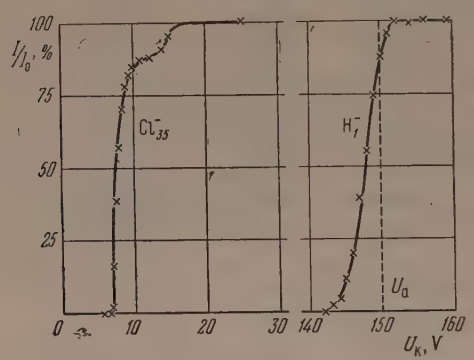


Рис. 10. Вольт-амперные характеристики тока отрицательных ионов хлора и водорода на коллектор в задерживающем поле относительно катода

Для выяснения места возникновения наблюдавшихся отрицательных ионов нами были сняты вольт-амперные характеристики их тока на коллектор в задерживающем поле относительно катода, представленные на рис. 10. Из этого рисунка видно, что ионы Cl^- возникают на катоде, термически испаряясь с его поверхности, тогда как ионы водорода H_1^- образуются у анода, так как потенциал коллектора, при котором начинается спадание тока ионов H_1^-, равен потенциалу анода. Это связано, по-видимому, с ионизацией водорода, выделяющегося в больших количествах при электронной бомбардировке анода.

Таким образом примененная масс-спектрометрическая методика позволила получить ряд данных, существенных для понимания работы оксидного катода в современных высоковакуумных электронных приборах в процессе длительной их работы в разных режимах.

В заключение автор выражает глубокую признательность Н. Д. Моргулису за постоянный интерес и руководство настоящей работой.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Nier A., Rev. Sci. Instr., **18**, 398 (1947).
2. Aldrich L., J. Appl. Phys., **22**, 1168 (1951).
3. Pelchowitch J., Philips Res. Rep., **9**, 42 (1954).
4. Plumlee R., Smith L., J. Appl. Phys., **21**, 811 (1950).
5. Stier P., Phys. Rev., **83**, 877 (1951).
6. Shepherd A., Brit. J. Appl. Phys., **4**, 70 (1953).
7. Vick F., Walley C., Proc. Phys. Soc., **B 67**, 169 (1954).
8. Grattidge W., Shepherd A., Proc. Phys. Soc., **B 67**, 177 (1954).
9. Sloane R., Watt C., Proc. Phys. Soc., **61**, 217 (1948).
10. Schaefer H., Walcher W., ZS. f. Phys., **121**, 679 (1943).
11. Blears J., J. Sci. Instr., **7**, 36 (1951).
12. Моргулис Н. Д., Пикус Г. Я., ДАН СССР, **102**, 1103 (1955).
13. Моргулис Н. Д., ЖТФ, **26**, 536 (1956).
14. Моргулис Н. Д., Пикус Г. Я., ЖТФ, **26**, 1174 (1956).
15. Моргулис Н. Д., ЖТФ, **25**, 1667 (1955).
16. Бонч-Бруевич А. М., Применение электронных ламп в экспериментальной физике, стр. 331.— ГИТТЛ, М., 1950.
17. Bayard R., Alpert D., Rev. Sci. Instr., **21**, 571 (1950).
18. Капцов Н. А., Электрические явления в газах и вакууме, стр. 203.— ГИТТЛ, М.— Л., 1950; Энгель А., Штейнбек М., Физика и техника электрического разряда в газах, т. I.— ОНТИ, М.— Л., 1935.
19. Metson G., Wagener S., Holms M., Child M., Proc. IEE, **99**, 69 (1952).
20. Hagstrum H., Tate J., Phys. Rev., **59**, 354 (1941).
21. Smith L., Phys. Rev., **51**, 262 (1937).
22. Дэшман С., Научные основы вакуумной техники, стр. 418.— ИЛ, М., 1950; Alpert D., Buritz R., J. Appl. Phys., **25**, 202 (1954).
23. Кулик А. Е., Находкин Н. Г., см. настоящий номер журнала, стр. 992.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. Е. КУЛИК и Н. Г. НАХОДКИН

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ НА ЭМИССИЮ ОКСИДНОГО КАТОДА

1. Многочисленные исследования оксидного катода показывают, что большое влияние на его эмиссионные свойства оказывает газовая атмосфера, окружающая катод. В обычном электровакуумном приборе эта газовая атмосфера состоит из остаточных газов при давлениях менее, чем 10^{-6} мм рт. ст. Естественно, что поэтому интересно исследовать, как ведет себя катод в атмосфере этих газов при столь низких давлениях, так как экстраполировать поведение катода, зная его свойства при более высоких давлениях, не представляется возможным [1].

Специальными опытами Н. Д. Моргулиса и Г. Я. Пикуса [2] было выяснено, что в течение первых десятков часов работы электронного прибора с оксидным катодом, даже хорошо откачанного и оттренированного, среди остаточных газов имеется кислород. Так как среди всех других остаточных газов, исключая хлор, который наблюдается в не очень больших количествах, наиболее активным является кислород, мы его и избрали для своих исследований.

Влияние кислорода на свойства оксидного катода изучалось рядом авторов [3—6], однако большинство авторов больше интересовалось восстановлением отравленного катода, чем изучением свойств катода в процессе отравления и измерением давления кислорода в процессе отравления. Только в очень обстоятельной работе Вагенера [1] было проведено исследование оксидного катода как в процессе отравления, так и в процессе его восстановления при давлениях кислорода $10^{-7} \div 10^{-5}$ мм рт. ст. Для оценки давления в своей экспериментальной лампе Вагенер использовал ионизационный манометр, источником электронов в котором служил исследуемый оксидный катод. Это вносило некоторую ошибку в измерения, так как они проводились при наличии постоянной составляющей, которая влияла на полученные результаты. Так, Вагенеру не удалось получить определенных результатов относительно влияния постоянной составляющей эмиссионного тока на поведение катода в процессе его отравления и восстановления.

2. В настоящей работе давление измерялось ионизационным манометром с отдельным вольфрамовым катодом, так что картина изменения свойств катода в процессе отравления и восстановления не осложнялась воздействием постоянной составляющей, которая всегда замедляла скорость отравления и увеличивала скорость восстановления эмиссии оксидного катода.

Объектом исследований нами был выбран оксидный катод лампы 6Ж2П, изготовленный и активированный в заводских условиях, а также катоды ламп 2192 и 2190 (стеклянные варианты ламп 6П9 и 6Ж4). Для исследования этих катодов была разработана методика вскрытия готовых ламп в специальной вакуумной установке, в которой длительное время можно было поддерживать постоянным натеканием через капилляр нужное

давление кислорода $5 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.* Выбранный режим обезгаживания не портит эмиссионных свойств катода, так как до вскрытия и после вскрытия эмиссионная способность и крутизна не менялись. Кислород получался термическим разложением тщательно обезгаженного перманганата калия.

Измерение эмиссии производилось в режиме одиночных экспоненциальных импульсов длительностью 100 ÷ 150 мксек с частотой следования несколько импульсов в минуту. Измерительная схема представлена на рис. 1. Как видно из рис. 1, схема позволяла выбором потенциала анода и управляющей сетки регулировать величину постоянной составляющей эмиссионного тока. Так как нас интересовало только химическое действие кислорода, то значения потенциалов на сетке и аноде выбирались менее 5 V, т. е. меньше не только потенциала ионизации обычно присутствующих остаточных газов, но и потенциала диссоциации окислов бария, стронция и т. п.

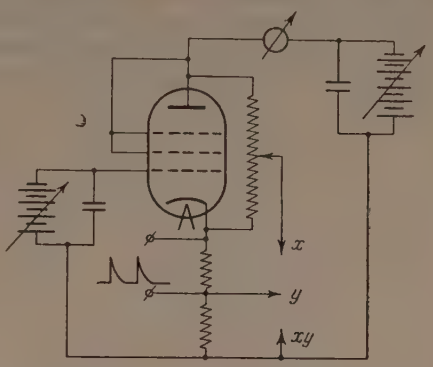


Рис. 1. Принципиальная схема измерения эмиссии оксидного катода

Для получения воспроизводимых результатов измерения производились через некоторое время после включения импульсника, так как было замечено, что при первом включении импульсника, а также при включении постоянной составляющей в течение нескольких секунд наблюдается уменьшение эмиссии катода, которое идет быстрее при более высоких температурах.

После вскрытия свежей лампы перед началом измерений в рабочий объем несколько раз напускался кислород при давлении $8 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. и затем откачивался до полного восстановления эмиссии. Оказалось, как это видно на рис. 2, где по оси абсцисс отложено

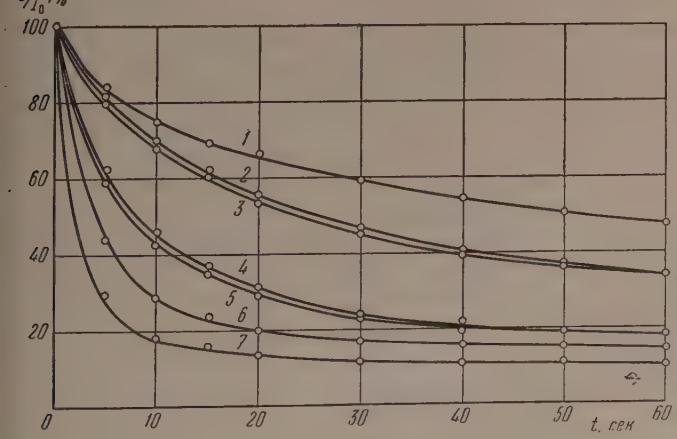


Рис. 2. Зависимость отношения тока эмиссии оксидного катода в данный момент к первоначальному значению тока от времени, протекшего от момента впуска в баллон лампы кислорода, для разных давлений p кислорода: *1*, *2*, *3* — $p = 8 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., *4*, *5* — $p = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$, *6* — $p = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$, *7* — $p = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$

время от момента впуска кислорода, а по оси ординат — ток эмиссии, отнесенный к первоначальному значению тока I_0, что достаточно двух впусков, чтобы третий давал воспроизводимые результаты даже для более высоких давлений. На рис. 2 кривые *1—3* соответствуют трем последователь-

* Лампы вскрывались путем локального нагрева царапины, заранее нанесенной на баллоне лампы.

ным пускам кислорода при давлении $8 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.* По-видимому, трех впусков кислорода достаточно, чтобы арматура лампы и геттер напитались кислородом, так как даже при более высоких давлениях ($1{,}1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., см. кривые *4* и *5* на рис. 2) два последовательных впуска кислорода дают воспроизводимые результаты.

В процессах отравления и восстановления эмиссии катода измерялась зависимость отношения эмиссионного тока насыщения в данный момент к первоначальному его значению от времени ($I/I_0 = f(t)$). Измерения производились при различных давлениях кислорода $5 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. (рис. 3) и различных напряжениях накала $U_н = 6 \div 4{,}5$ V (рис. 4). Нижний предел выбранных давлений определялся оста-

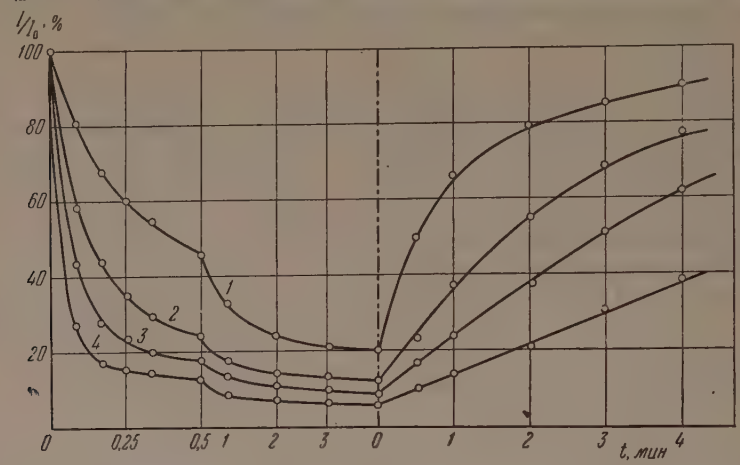


Рис. 3. Зависимость отношения эмиссионного тока насыщения оксидного катода в данный момент к первоначальному его значению от времени в процессах отравления и восстановления катода для разных давлений p кислорода: *1* — $p = 8 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., *2* — $p = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$, *3* — $p = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$, *4* — $p = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$

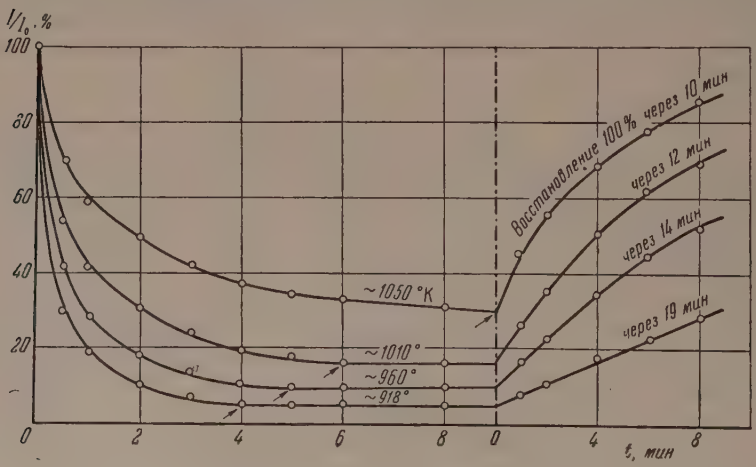


Рис. 4. То же, что на рис. 3, но для разных температур (разных $U_н$)

точным давлением газов в установке $3 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., а также и тем, что при давлениях, меньших чем $4 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., почти не наблюдается отравления оксидного катода при рабочих температурах. Верхний предел $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. определялся тем, что при бо́льших давлениях отравленный катод без изменения температуры уже не восстанавливает своей 100 %-ной эмиссии.

* Манометр градуировался по воздуху.

Температурный интервал ($U_н = 6 \div 4{,}5$ V, т. е. $1050 \div 918°$ K) выбирался таким, чтобы катод после отравления полностью восстанавливал свою эмиссию и при восстановлении не наблюдалось искрения. Идти в сторону бо́льших температур было трудно, так как при более высоких температурах не получается насыщения эмиссионного тока.

Прежде всего мы проверяли, не оказывает ли влияния на отравление и восстановление катода приложение импульсного напряжения. Для этого напряжение прикладывалось через определенные промежутки времени; оказалось, что ход кривой $I/I_0 = f(t)$ качественно и количественно такой же, как и в случае непрерывной работы импульсника.

На рис. 2—4 представлены результаты измерений на разных лампах, которые для всех исследованных ламп имеют почти одинаковый вид. Прежде всего следует отметить, что кривые очень хорошо воспроизводятся, если удается точно воспроизвести такое же давление кислорода.

При рассмотрении экспериментальных зависимостей $I/I_0 = f(t)$ надо обратить внимание на то, что при определенном времени от начала впуска кислорода отношение I/I_0 перестает изменяться с изменением t, т. е. достигает при данном p и T своего равновесного значения I_∞/I_0. Это время мы будем называть временем отравления, точно так же как время, подсчитанное от момента откачки кислорода, будем называть временем восстановления. Времена восстановления, как показывают опыты, при пониженных накалах были всегда в несколько раз больше, чем времена отравления. Это позволяет утверждать, что отравление — более быстрый процесс. Однако при увеличении температуры время отравления растет, а время восстановления уменьшается, так что оно может стать равным или даже меньшим, чем время отравления, так что процессами восстановления при рассмотрении отравления в выбранном интервале температур и давлений пренебрегать нельзя.

Время отравления в малой степени зависит от давления кислорода (см. рис. 3), тогда как время восстановления с ростом давления кислорода заметно растет. Если же считать, что отравление в исследуемом интервале температур и давлений происходит лишь за счет адсорбции кислорода на внешней поверхности катода [6], то время отравления должно существенно зависеть от давления кислорода, заметно уменьшаясь с ростом $p_н$ и ростом температуры, а это не соответствует опыту.

Можно предположить, что кислород воздействует не только на внешнюю поверхность, а также диффундирует внутрь катода. Если это так, то вид кривых отравления должен быть одинаковым для катодов разной толщины, а время отравления должно существенно зависеть от толщины катода. Действительно, исследование, проведенное с лампами 6Ж2П, 2192 и 2190, кадоды которых соответственно имеют толщины 30, 80 и 65 μ, показало, что ход кривых отравления получается во всех случаях одинаковым, но времена отравления растут прямо пропорционально квадрату толщины оксидного слоя. Толщины измерялись обычным способом при помощи МИС-11, только измерения производились на катодах после вскрытия лампы. Таким образом, здесь как бы удовлетворяется зависимость $d^2 \sim Dt$, где D — коэффициент диффузии.

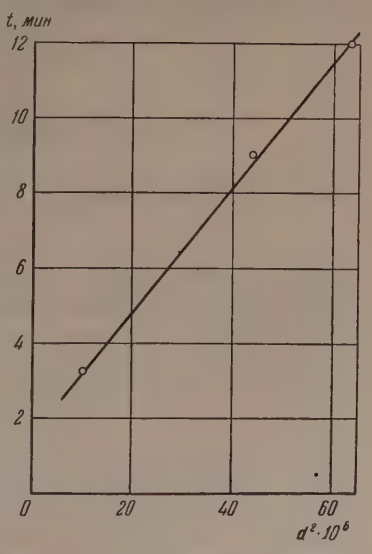


Рис. 5. Зависимость времени отравления оксидного катода от толщины катода

Однако возрастание времени отравления с температурой вместо умень-

шения, как этого требует выражение $d^2 \sim Dt$, так как с ростом температуры коэффициент диффузии растет, показывает, что полученная зависимость для своего объяснения требует привлечения процессов реактивации.

Зависимости I/I_0 от времени в процессе восстановления приведены на тех же рис. 3 и 4 соответственно для различных давлений кислорода и различных температур катода. Видно, что в начальной стадии восстановления I/I_0 почти линейно возрастает с временем, причем линейность более выражена при меньших T и бóльших p. Скорость восстановления, характеризуемая наклоном кривых $I/I_0 = f(t)$, возрастает с ростом T и уменьшением p. Время восстановления заметно уменьшается с ростом T и уменьшением p. Зависимость времени восстановления от толщины оксидного катода не совсем определенна. Однако следует еще раз подчеркнуть, что в исследованном интервале давлений кислорода и температур эмиссия всегда достигала своей первоначальной величины без дополнительной подкалки катода и без приложения постоянного анодного напряжения.

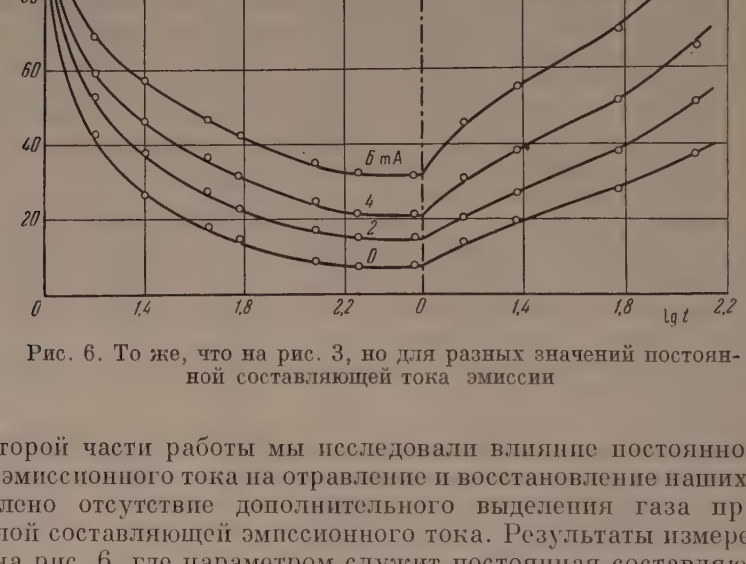


Рис. 6. То же, что на рис. 3, но для разных значений постоянной составляющей тока эмиссии

Во второй части работы мы исследовали влияние постоянной составляющей эмиссионного тока на отравление и восстановление наших катодов. Установлено отсутствие дополнительного выделения газа при отборе постоянной составляющей эмиссионного тока. Результаты измерений приведены на рис. 6, где параметром служит постоянная составляющая тока эмиссии $0 \div 6$ mA. Верхний предел тока ограничивается выбором сеточных и анодных потенциалов (<5 V).

Мы заметили, что в первый момент, до впуска кислорода, включение постоянной составляющей «травит» эмиссию в течение нескольких секунд, так что для получения воспроизводимых результатов надо брать начальный ток, который затем выбирается за единицу масштаба I_0, через несколько секунд после отбора постоянной составляющей. Если затем нанести на график значение тока насыщения в данный момент, отнесенное к I_0, как это и сделано на рис. 6, то видно, что наличие постоянной составляющей замедляет отравление. Чем больше постоянная составляющая, тем медленнее отравляется и тем быстрее восстанавливается катод. Характер влияния постоянной составляющей при других температурах и давлениях такой же.

3. Для объяснения полученных закономерностей можно считать, что кислород в основном действует на поверхность оксидного катода. Он адсорбируется на кислородных вакансиях, которые могут быть локализованы как на внешних, так и на внутренних поверхностях отдельных

кристалликов оксида. Наличие таких вакансий доказано в опытах Рединтона [7].

Вагенер [1] считает, что поверхностная концентрация таких кислородно-бариевых вакансий ~1 %. Кислород, адсорбируясь на этих вакансиях, может образовывать с избыточным барием менее стабильные соединения, чем окись бария. При откачке кислорода они, в исследованном интервале температур, легко разлагаются. Герман и Вагенер ([6], стр. 435) считают, например, что такие соединения могут получаться за счет полярной связи Ba с атомарным ионом кислорода O^-; такие ионы, по их мнению, образуются более просто, чем молекулярные ионы кислорода O_2^-, необходимые для образования окиси бария. Действительно, опыты Шефферда [5] показали, что при восстановлении отравленного кислородом оксидного катода выделяются в основном ионы кислорода O^-. Этим можно объяснить 100 %-ную обратимость отравления в исследованном интервале температур и давлений. Это согласуется также с тем опытным фактом [1], что отравление и восстановление катода не зависит от материала керна.

Однако зависимость времени отравления от толщины оксидного слоя показывает, что и объемные свойства катода играют определенную роль. Нам кажется, что объем играет роль среды, в которую по поверхности отдельных зерен диффундирует кислород.

Таким образом, если рассматривать одномерную задачу, то в некотором приповерхностном слое концентрация атомов бария будет определяться реакцией соединения Ba с O^-. Обозначим через n_{Ba} концентрацию атомов бария в момент времени t, n_{O_2} — концентрацию молекул кислорода, n_{0Ba} — концентрацию атомов бария до начала отравления ($t = 0$). Если считать, что разлагаются только соединившиеся атомы бария и кислорода, то концентрация атомов, участвующих в процессе разложения, будет

$$n_{0Ba} - n_{Ba};$$

тогда

$$\frac{dn_{Ba}}{dt} = k_2 (n_{0Ba} - n_{Ba}) - k_1 n_{O_2} n_{Ba}, \qquad (1)$$

где k_2 — скорость реакции разложения, k_1 — скорость реакции соединения бария и кислорода.

Количество кислорода будет определяться двумя процессами — адсорбцией из окружающей атмосферы и диффузией в глубину. Так как время установления адсорбированного слоя мало́ по сравнению с временем диффузии, то можно считать в нулевом приближении, что на поверхности оксидного катода в течение секунды образуется равновесный адсорбированный слой, количество атомов в котором экспоненциально зависит от температуры и прямо пропорционально давлению, т. е. $Ape^{Q/kT}$, где p—давление кислорода, Q — теплота адсорбции.

За счет диффузии в глубь слоя ежесекундно через единицу поверхности уходит βn_{O_2} молекул кислорода, где β — величина, зависящая от коэффициента диффузии и от геометрических размеров слоя. Тогда для времен, значительно меньших, чем время диффузии кислорода через всю толщу катода, выражение (1) можно записать в виде

$$\frac{dn_{Ba}}{dt} = k_2 (n_{0Ba} - n_{Ba}) - k_1 n_{Ba} Ape^{Q/kT} (1 - \beta), \qquad (2)$$

решение которого при малых t будет:

$$\frac{n_{Ba}}{n_{0Ba}} = 1 - k_1 Ape^{Q/kT}(1 - \beta)\, t. \qquad (3)$$

Так как у хорошо активированного катода [3]

$$I / I_0 \approx (n_{Ba} / n_{0Ba})^{1/2}, \qquad (4)$$

то это выражение позволяет объяснить закономерности, наблюдаемые на опыте. Тангенс угла наклона функции $\left(\frac{I}{I_0}\right)^2$ от t при малых t линейно зависит от давления и экспоненциально зависит от температуры с энергией активации $Q = 0{,}5$ eV, как это видно на рис. 7.

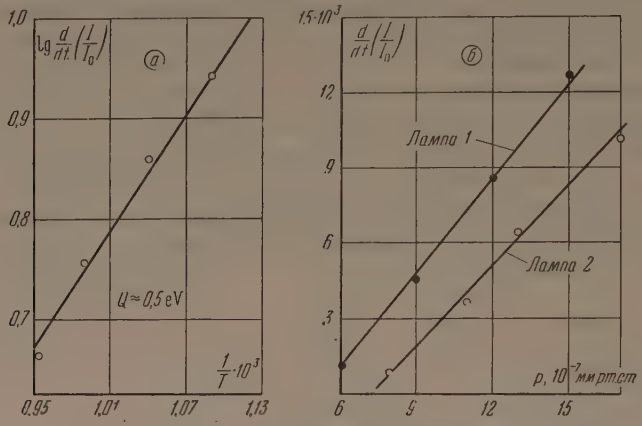


Рис. 7. Зависимость тангенса угла наклона функции $(I/I_0)^2$ от t (при малых t): $а$ — от температуры, $б$ — от давления

Аналогичным образом можно записать уравнение (1) для процесса восстановления катода. Если теперь считать, что количество кислорода в приповерхностном слое толщиной h (где h можно считать величиной порядка радиуса экранирования) определяется диффузией его из глубины при нулевой концентрации на поверхности, то уравнение (1) можно записать в виде

$$\frac{dn_{\text{Ba}}}{dt} = k_2 (n_{0\text{Ba}} - n_{\text{Ba}}) - k_1 n_{\text{Ba}} n_{\text{O}_2\infty} \frac{h}{2\sqrt{\pi D}} t^{-1/2}, \tag{5}$$

где $n_{\text{O}_2\infty}$ — концентрация кислорода при равновесном отравлении.

Так как для отравленного катода можно считать [3], что $I/I_0 = n_{\text{Ba}}/n_{0\text{Ba}}$, то решение (5) получается в виде

$$\frac{\frac{I}{I_0} - \frac{I_\infty}{I_0}}{1 - \frac{I_\infty}{I_0}} = \left[k_2 - \frac{1}{1 - \frac{I_\infty}{I_0}} \cdot \frac{h}{\sqrt{\pi D}} t^{-1/2} \right] t, \tag{6}$$

где ∞ обозначает равновесное состояние в конце отравления. Если сравнить полученное выражение с опытом, то оказывается, что при малых t имеется согласие с опытом. Левая часть равенства (6) почти линейно зависит от t с наклоном, который возрастает с температурой и уменьшается с ростом давления. Значение k_2 получается по порядку величины равным $10^{-2} \div 10^{-3}$ сек$^{-1}$.

Для того чтобы оценить время отравления, нужно попытаться решить уравнение (1) при больших t. Считаем, что и в этом случае основным источником кислорода является диффузия его внутрь оксидного слоя. Тогда в (1) вместо n_{O_2} надо подставить решение диффузионного уравнения для сорбции пластинкой при постоянном давлении [8]:

$$n_{\text{O}_2} = 1 - \frac{2d}{\pi^2} \sin \frac{\pi x}{d} e^{-\pi^2 Dt/d^2}. \tag{7}$$

Усредняя полученное значение по x в пределах поверхностного слоя толщиной h, участвующего в эмиссии, и учитывая, что момент наступле-

ния равновесия характеризуется условием

$$\frac{dn_{\text{Ba}}}{dt} = 0,$$

получим:

$$\frac{\pi^2 D t_{\text{отр}}}{d^2} = 2{,}3 \lg \frac{h}{\pi\left(1 - \dfrac{k_2\left|1 - \dfrac{I_\infty}{I_0}\right|}{k_1 \dfrac{I_\infty}{I_0} Ape^{Q/kT}}\right)}. \qquad (8)$$

Полученное выражение, несмотря на очень грубые приближения, выбранные при его выводе, согласуется с опытом. Прежде всего оно связывает значение $\frac{I_\infty}{I_0}$ с давлением, т. е. показывает, что с ростом p уменьшается $\frac{I_\infty}{I_0}$. Затем из уравнения (8) очень просто можно получить наблюдаемую на опыте зависимость (см. рис. 5) $t_{\text{отр}} = f(d^2)$, так как при изменении d логарифм в правой части уравнения остается неизменным. Порядок величины D, полученный из наклона кривой на рис. 5, оказывается равным 10^{-8} см$^{-2}$ сек$^{-1}$. Это значение по порядку величины совпадает с данными Редингтона [7] для коэффициентов поверхностной диффузии Ba по окиси бария.

Из уравнения (8) можно также получить и температурную зависимость времени отравления, если задаться значениями k_2, а все остальные величины взять из опыта. Выберем k_2 при 1050° K равным $\sim 2 \cdot 10^{-2}$, а при 918° — равным $\sim 4 \cdot 10^{-3}$, т. е. будем считать, что энергия разложения Q_2 равна 1,9 eV, тогда правые части уравнения (8) будут относиться как 3 : 1, т. е.

$$\frac{D_{1050}\, t_{\text{отр}\,1050}}{D_{918} t_{\text{отр}\,918}} \approx 3.$$

Если, по Редингтону [3], положить, что $Q_D \approx 0{,}2$ eV, то $D_{1050}/D_{918} \approx 1{,}2$, а $t_{\text{отр}\,1050}/t_{\text{отр}\,918} = 2{,}5$, что согласуется с опытом, как видно из рис. 4.

Для объяснения результатов опытов при наличии постоянной составляющей эмиссионного тока в качестве рабочей гипотезы достаточно выбрать общепринятую точку зрения, что постоянной составляющей электронного тока всегда сопутствует ионная составляющая тока, т. е. происходит электролитическое восстановление катода. Количество атомов бария, переносимых при электролизе за 1 сек по закону Фарадея, пропорционально величине ионного, а следовательно, и электронного тока. Таким образом, в уравнении (1) и всех последующих, а также в уравнении (5) для восстановления появится член $\gamma \frac{I_\text{п}}{n_{0\text{Ba}}}$, где γ — коэффициент пропорциональности, а $I_\text{п}$ — постоянная составляющая тока. Наклон кривых $\left(\frac{I}{I_0}\right)^2 = f(t)$ уменьшится, так как из него будет вычитаться член $\frac{\gamma I_\text{п}}{n_{0\text{Ba}}}$. Действительно, как показывает опыт, разность $\left(\frac{I'}{I_0}\right)^2$ при $I_\text{п} \neq 0$ и $\left(\frac{I}{I_0}\right)^2$ при $I_\text{п} = 0$ зависит пропорционально от постоянной составляющей эмиссионного тока. Зависимость $\left(\frac{I'}{I_0}\right)^2 - \left(\frac{I}{I_0}\right)^2 = f(I_\text{п})$ имеет вид прямой, проходящей через начало координат, с наклоном $\frac{\gamma}{n_{0\text{Ba}}} = 0{,}02$ mA^{-1}. Если принять, что доля ионного тока составляет $5 \cdot 10^{-2}$ % от электронного тока, то концентрация избыточного бария в начальный момент времени оказывается равной $10^{16} - 10^{17}$ см$^{-3}$. В случае процесса восстановления

также появляется член $\gamma\frac{I_{\text{п}}}{n_{0\text{Ba}}}$, который ускоряет восстановление катода при откачке кислорода, что также согласуется с опытом. Наличие постоянной составляющей будет увеличивать время отравления и уменьшать время восстановления, что может быть легко объяснено в рамках настоящих представлений.

Заключение

1. В настоящей работе мы разработали методику, позволяющую исследовать влияние различных газов на эмиссию катодов готовых промышленных стеклянных ламп. Этаметодика была применена нами для исследования влияния кислорода при давлениях $5\cdot10^{-7}\div1\cdot10^{-5}$ мм рт. ст. на эмиссию оксидных катодов ламп 6Ж2П, 2190 и 2192.

2. В результате исследований мы обнаружили, что в исследованном интервале давлений и температур ($U_{\text{н}} = 6\div4$ V) отравленный кислородом катод полностью восстанавливается без дополнительного повышения температуры. При давлениях, меньших, чем $5\cdot10^{-7}$ мм рт. ст., отравление вообще мало заметно.

3. Время отравления оказалось зависящим линейно от квадрата толщины оксидного покрытия. Это позволило считать, что в процессе отравления играет роль не только поверхность катода, но и его объем. Однако возрастание времени отравления с температурой указывает на то, что здесь имеют место не только диффузия кислорода внутрь катода, но также и постоянно действующие процессы реактивации катода, возрастающие с ростом температуры.

4. Для объяснения наблюдаемых закономерностей мы предложили качественную теорию, в которой считается, что эмиссия хорошо активированного катода пропорциональна корню квадратному из концентрации избыточных атомов бария, а плохо активированного катода — просто n_{Ba}. Количество избыточного бария при отравлении убывает за счет связывания бария с кислородом с образованием менее устойчивых, чем окислы бария, соединений, которые сравнительно легко разлагаются при откачке кислорода. Концентрация кислорода в приповерхностном слое оксида, который в основном обусловливает эмиссию катода, определяется процессами диффузии кислорода в глубь катода или из глубины его наружу и процессами адсорбции кислорода на поверхности.

5. Мы обнаружили, что постоянная составляющая тока эмиссии оказывает активирующее действие на катод как в процессе отравления, так и в процессе восстановления, увеличивающееся с ростом $I_{\text{п}}$. Это подтверждает общепринятую точку зрения, что прохождение постоянной составляющей тока эмиссии сопровождается электролитическими процессами, приводящими к увеличению количества бария в оксидном слое.

В заключение авторы выражают свою признательность Н. Д. Моргулису за интерес к настоящей работе, а также Е. Д. Майбороде за то, что он взял на себя труд проверить проделанные нами вычисления.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Wagener S., Proc. Phys. Soc., **B 67**, 369 (1954).
2. Моргулис Н. Д., Пикус Г. Я., ДАН СССР, **103**, 1103 (1955).
3. Arizumi T., Narita Sh., J. Phys. Soc. Japan, **3**, 356 (1948).
4. Metson G., Nature, **164**, 540 (1949).
5. Shepherd A. A., Brit. J. Appl. Phys., **4**, 70 (1953).
6. Герман Г., Вагенер С., Оксидный катод.— ГИТТЛ, М.— Л., 1949.
7. Redington R. W., Phys. Rev., **87**, 1066 (1952).
8. Бэрэр Р., Диффузия в твердых телах.— ИЛ, М., 1948.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Е. П. ОСТАПЧЕНКО

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ КАРБОНАТОВ И ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Несмотря на огромное число исследований свойств оксидного катода и происходящих в нем физико-химических процессов, до сих пор остается невыясненным целый ряд вопросов, связанных с построением теории его работы и объяснением ряда экспериментально наблюдаемых явлений, приводящих к преждевременному выходу катода из строя. В значительной мере это обстоятельство может быть объяснено недостаточным количеством систематических работ по изучению физики работы оксидного катода и физико-химических явлений, имеющих место при температурах его обработки и в течение срока службы. Один из таких вопросов — недостаточность сведений о кристаллическом состоянии двойных и тройных карбонатов и окислов бария, стронция и кальция; сведений о процессах, происходящих при разложении карбонатов в окислы; сведений об изменениях кристаллического состояния покрытия в течение срока службы и т. п.

Ряд появившихся в иностранной литературе работ [1—4] по применению рентгеновых лучей и электронографии к исследованиям оксидного катода дает некоторые сведения в этом направлении, но подавляющее большинство их носит случайный характер и приводит к разноречивым результатам. В связи с этим нами была проведена работа по рентгеноструктурному исследованию систем двойных и тройных карбонатов и окислов щелочно-земельных металлов, результаты которой и являются предметом нашего сообщения.

Кристаллическая структура совместно осажденных двойных и тройных карбонатов бария, стронция и кальция

Исследовалась структура совместно осажденных содой при температуре порядка 90° карбонатов щелочно-земельных металлов. Рентгеносъемки проводились по методу порошков в камерах ϕ 57,4 и 143,25 мм на медном или кобальтовом излучениях. Ряд составов карбонатов с целью установления идентичности получающихся структур осаждался углекислым аммонием.

Проведенное исследование дало следующие результаты. Карбонаты бария и стронция при осаждении содой или углекислым аммонием кристаллизуются в ромбической решетке типа «арагонит»; такую же структуру при осаждении содой имеет карбонат кальция, в то время как при осаждении углекислым аммонием он кристаллизуется в ромбоэдрической решетке типа «кальцит».

При совместном осаждении карбонатов бария и стронция содой они образуют твердые растворы той же структуры с параметрами решетки, изменяющимися монотонно от $BaCO_3$ и $SrCO_3$ (табл. 1). В случае совместного осаждения карбонатов бария и кальция при всех соотношениях компонентов также образуются твердые растворы карбонатов бария и кальция друг в друге; однако в этом случае при содержании $BaCO_3$ 100 ÷ ÷ 80 % образуется твердый раствор типа «арагонит», при содержании

$BaCO_3$ ниже 55 % — твердый раствор «кальцитовой» структуры, а при содержании $BaCO_3$ в интервале 80 ÷ 55 % в совместно осажденных карбонатах присутствуют два твердых раствора: один — со структурой типа «арагонит» и другой — со структурой типа «кальцит».

Таблица 1

Параметры решетки твердых растворов двойных карбонатов $(Ba,Sr)CO_3$

Молярный состав	Ромбическая решетка типа «арагонит»		
	a, Å	*b*, Å	*c*, Å
100% $BaCO_3$	5,25	8,82	6,42
86% $BaCO_3$—14% $SrCO_3$	5,22	8,76	6,40
72,3% $BaCO_3$—27,7% $SrCO_3$	5,20	8,71	6,35
61,3% $BaCO_3$—38,7% $SrCO_3$	5,19	8,69	6,33
50,4% $BaCO_3$—49,6% $SrCO_3$	5,17	8,62	6,26
40,4% $BaCO_3$—59,6% $SrCO_3$	5,16	8,58	6,18
30% $BaCO_3$—70% $SrCO_3$	5,14	8,56	6,14
20,8% $BaCO_3$—79,2% $SrCO_3$	5,13	8,49	6,09
15,3% $BaCO_3$—84,7% $SrCO_3$	5,13	8,46	6,09
7,0% $BaCO_3$—93,0% $SrCO_3$	5,11	8,40	6,05
100%—$SrCO_3$	5,10	8,36	6,03

Рентгенограммы ряда совместно осажденных карбонатов бария и кальция приведены на рис. 1 (см. вклейку I), а в табл. 2 даны значения параметров этих составов. Аналогичная картина наблюдается для совместно осажденных карбонатов $SrCO_3$ — $CaCO_3$ (область образования двух фаз твердого раствора наблюдается при содержании карбоната стронция 20÷45 %). Совместно осажденные содой тройные карбонаты $BaCO_3$ — $SrCO_3$ — $CaCO_3$ при малых количествах $CaCO_3$ (до 20 — 40 %) образуют твердый раствор с решеткой типа «арагонит»; при бо́льших содержаниях карбоната кальция (свыше 45—50 %) образуется твердый раствор со структурой типа «кальцит»; в промежуточной же области содержания $CaCO_3$ наблюдается образование двух фаз твердого раствора: одной — типа «арагонит» и другой — типа «кальцит» (рис. 2).

Таблица 2

Параметры решетки твердых растворов двойных карбонатов $(Ba,Ca)CO_3$

Молярный состав	Ромбическая решетка типа «арагонит»			Ромбоэдрическая решетка типа «кальцит»	
	a, Å	*b*, Å	*c*, Å	*a*, Å	α
100% $BaCO_3$	5,25	8,82	6,42		
90% $BaCO_3$ — 10% $CaCO_3$	5,22	8,88	6,40		
80% $BaCO_3$ — 20% $CaCO_3$	5,19	8,72	6,39		
70% $BaCO_3$ — 30% $CaCO_3$	5,16	8,70	6,40	6,59	45°36′
60% $BaCO_3$ — 40% $CaCO_3$	5,15	8,69	6,39	6,60	45°39′
55% $BaCO_3$ — 45% $CaCO_3$				6,67	44°54′
50% $BaCO_3$ — 50% $CaCO_3$				6,62	44°57′
40% $BaCO_3$ — 60% $CaCO_3$				5,58	45°06′
30% $BaCO_3$ — 70% $CaCO_3$				5,53	45°12′
20% $BaCO_3$ — 80% $CaCO_3$				6,48	45°27′
100% $CaCO_3$				6,35	45°57′

Следует отметить, что уже после проведения настоящей работы [5] в литературе появилась статья [6], в которой приводится диаграмма состояния тройных карбонатов (рис. 3), несколько отличная от полученной нами. Хотя в работе [6] нет указаний на метод осаждения (за исключением температуры осаждения), можно полагать, что оно производилось углекислым аммонием, так как имеется указание, что карбонат кальция имеет структуру типа «арагонит».

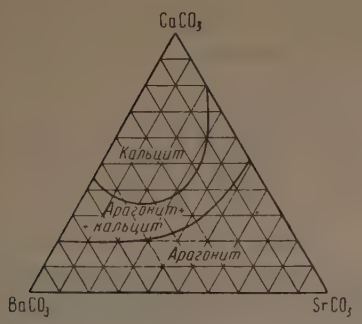


Рис. 2

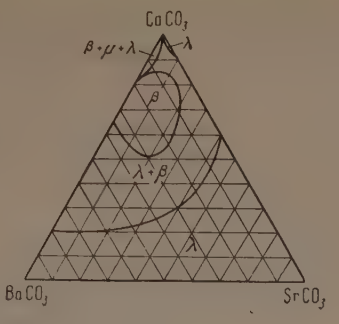


Рис. 3

Рис. 2. Диаграмма состояния совместно осажденных тройных карбонатов (Ba,Sr,Ca)CO_3.
Рис. 3. Диаграмма состояния совместно осажденных тройных карбонатов (Ba,Sr,Ca)CO_3 по данным [6]: λ — арагонит, β — кальцит, μ — ватерит

Изучение процесса разложения карбонатов в окислы

Изучение процесса разложения карбонатов, нанесенных на подогревный керн из чистейшего никеля ϕ1,14 мм, в окислы проводилось в специальных экспериментальных лампах без анодов. Температура катода контролировалась хромель алюмелевой термопарой.

На определенных стадиях разложения лампа отпаивалась с откачного поста и вскрывалась в атмосфере тщательно очищенного и осушенного азота. Катод отделялся от траверс и на короткое время помещался в расплавленный воск, после чего переносился в камеру для рентгенографирования. Опыт показал, что воск в течение длительного времени предохраняет покрытие катодов от химических изменений под влиянием атмосферного воздуха и дает на рентгенограммах только две линии, легко учитываемые при расчетах.

Исследование процесса разложения двойных карбонатов эквимолярного состава в окислы показало, что как в случае совместно осажденных карбонатов, так и в случае механической смеси карбонатов бария и стронция разложение начинается после 10-минутного прокаливания при температуре 600°, причем с повышением температуры это время резко падает. В течение 5 мин при 700° или 2 мин при 745° карбонаты полностью разлагаются, образуя в случае совместно осажденных карбонатов две фазы твердых растворов окислов (соответственно состава примерно: 95 % SrO — 5 % BaO и 73 % BaO — 27 % SrO), а при механической смеси карбонатов — отдельные окислы бария и стронция. Далее, в то время как в первом случае после 5-минутного прокаливания при 745° образуется однофазный твердый раствор окислов, во втором случае образуются две фазы твердых растворов и лишь при дальнейшем повышении температуры наблюдается образование одной фазы.

Таким образом, получение однофазного твердого раствора окислов из совместно осажденных карбонатов (Ba,Sr)CO_3 происходит быстрее и при более низких температурах, чем из механической смеси карбонатов такого же состава.

Подобная картина наблюдается и при разложении тройных карбонатов (исследовались совместно осажденные и, параллельно, механические смеси карбонатов состава $BaCO_3 : SrCO_3 : CaCO_3 = 50 : 45 : 5$ и $40 : 20 : 40$), однако в этом случае температуры, необходимые для получения конечного продукта разложения, более высоки, чем в случае разложения двойных карбонатов. Кроме того, эти температуры различны для двух исследованных тройных составов. Таким образом, при изготовлении оксидных покрытий из карбонатов бария, стронция и кальция необходимо в каждом отдельном случае подбирать соответствующие режимы разложения и дальнейшей обработки катодов.

Кристаллическое состояние совместно прокаленных двойных и тройных окислов бария, стронция и кальция

Методика исследований окислов бария, стронция и кальция, образующихся из карбонатов на подогревном оксидном катоде, была подобна описанной выше и применявшейся при изучении процессов разложения карбонатов в окислы.

Как известно, отдельные окислы бария, стронция и кальция имеют гранецентрированную кубическую решетку с параметрами соответственно 5,524, 5,145 и 4,801 Å [7]. При совместном прокаливании (разложении твердого раствора карбонатов бария и стронция различного состава) окислы бария и стронция образуют смешанные кристаллы с линейно изменяющейся в зависимости от состава постоянной решетки. В табл. 3 приведены параметры решеток этих твердых растворов, а на рис. 4 — график зависимости параметра решетки твердого раствора окислов бария и стронция от его молярного состава.

Таблица 3

Параметр решетки твердых растворов двойных окислов (Ba,Sr)O

Молярный состав, %		a, Å	Молярный состав, %		a, Å
BaO	SrO		BaO	SrO	
100	—	0,524	30,0	70,0	5,253
86,0	14,0	5,465	20,8	79,2	5,221
72,3	27,7	5,416	15,3	84,7	5,198
61,3	38,7	5,371	7,0	93,0	5,164
50,4	49,6	5,332	—	100	5,144
40,4	59,6	5,295			

Такая же картина наблюдается у окислов стронция и кальция, но в этом случае линейность изменения параметра решетки твердого раствора нарушается при содержаниях окиси кальция свыше 60 %. Более того, в ряде случаев (при проверке результатов экспериментов) в этой области концентраций наблюдалось образование двух фаз твердого раствора.

Окислы бария и кальция при всех соотношениях компонентов и температурах прокаливания до 1050—1100° не образуют смешанных кристаллов (рис. 5).

Исследование тройных окислов, полученных разложением совместно осажденных карбонатов (Ba,Sr,Ca)CO_3, представляло наибольшую трудность. Как уже отмечалось выше, тройные карбонаты различного состава требуют различных температурных режимов для полного превращения их в какие-либо твердые растворы окислов. При этом, разумеется, следовало ожидать, что не все составы образуют однофазный твердый раствор. Сильное же перекаливание катодов привело бы, несомненно, к испарению наиболее легко испаряющейся компоненты (BaO), что уменьшало бы точность определения параметров решетки. Все-таки приходилось доводить температуру прокаливания, хотя бы на короткое время, до ~1100°.

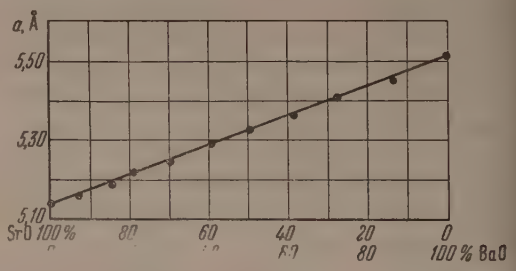


Рис. 4. Зависимость параметра a решетки твердых растворов двойных окислов бария и стронция от их состава

Результаты исследования приведены на рис. 6 и 7. В большой области концентраций наблюдалось образование двух фаз твердого раствора и лишь при небольших содержаниях окиси кальция (до ~12 %), а также в узком интервале концентраций при содержаниях BaO и CaO до 40 % образуется однофазный твердый раствор. Однако в последнем случае, вероятно,

Вклейка I

К докл. Е. П. Остапченко

Рис. 1. Рентгенограммы совместно осажденных двойных карбонатов $(Ba,Ca)CO_3$ различного состава

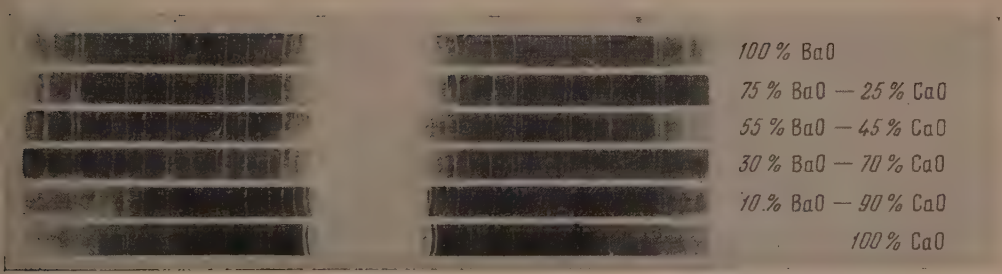


Рис. 5. Рентгенограммы совместно прокаленных двойных окислов бария и кальция

меется и вторая фаза, о чем свидетельствуют указанные на рис. 9 значе-
ия параметров решетки, но ее количество, повидимому, мало для обна-
ужения на рентгенограммах.

Изменение постоянных ре-
еток не является закономер-
ым во всех направлениях по
иаграмме, что свидетельствует
возможности образования

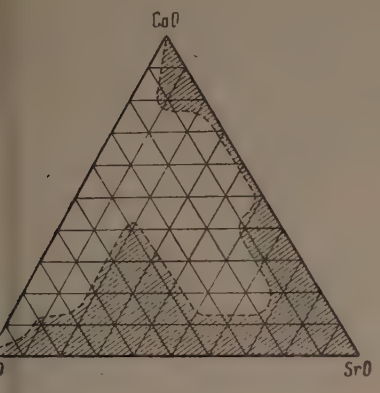


Рис. 6

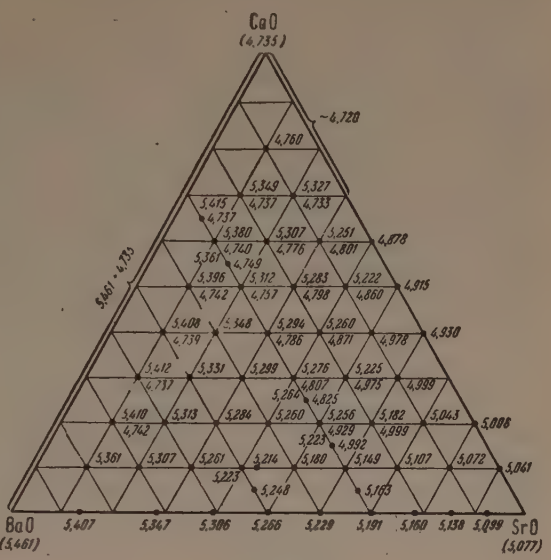


Рис. 7

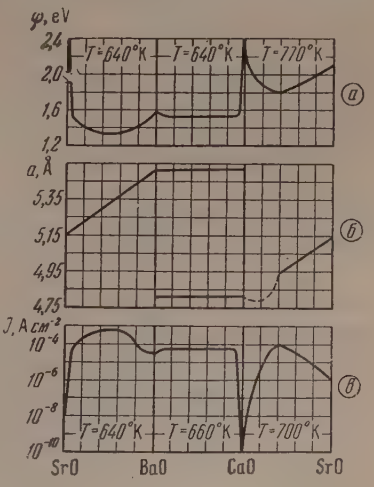
с. 6. Образование твердого раствора тройных окислов в системе BaO — SrO — CaO (заштрихована область образования однофазного твердого раствора)

Рис. 7. Параметры решеток в системе BaO — SrO — CaO

есь различных смешанных кристаллов, например (Ba,Sr)O; (Sr, Ca)O (Ba,Sr,Ca)O.

Обсуждение результатов и выводы

Вопрос о влиянии кристаллографической структуры карбонатов труктуры их кристаллической решетки, а не формы частиц и их вели-ны, что в литературе также принято на-ывать «структурой» карбонатов) на эмис-ионные свойства оксидного покрытия ос-лся и после проведенной нами работы еще выясненным до конца, но можно с уве-нностью утверждать, что кристаллогра-ическая структура оказывает, несомнен-, влияние на скорость разложения кар-натов в окислы и образование твердого створа окислов, а также, вероятно, на нечную однородность окислов по соста-. Сравнение же результатов рентгено-руктурных исследований с эмиссионными ойствами и работой выхода различных



с. 8. Зависимость работы выхода, параметра шетки и плотности тока эмиссии покрытия из двойных окислов от их состава

крытий (рис. 8) показывает, что образование смешанных кристаллов a,Sr)O приводит к уменьшению работы выхода, а следовательно, и к уве-чению эмиссионной способности смешанных кристаллов по сравнению отдельными компонентами BaO и SrO. Образование смешанных кристал-в (Sr,Ca)O также уменьшает работу выхода, в то время как у смеси

BaO ÷ CaO, не образующей твердого раствора, наблюдается лишь не большое уменьшение работы выхода на 0,07 eV, вызванное, вероятно, тем что с точки зрения как внешней, так и внутренней работы выхода взаимо действие атомов бария с CaO более выгодно, чем взаимодействие их с BaO

Существенное влияние на эмиссионную способность смешанных кри сталлов может оказывать также изменение постоянной решетки в зави симости от состава окислов, т. е., например, уплотнение решетки, вызы ваемое добавкой SrO к BaO, может быть причиной уменьшения работы выхода для смешанных кристаллов. В самом деле, образование смешан ных кристаллов (Ba,Sr)O, а следовательно, и определенное уплотнени решетки BaO, вызываемое добавкой окиси стронция, может существенно уменьшить скорость диффузии бария, что влечет за собой, естественно изменение равновесной концентрации свободного бария и приводит к из менению работы выхода у смешанных кристаллов (Ba,Sr)O.

Так как, к сожалению, данные относительно скорости диффузии бари в кристаллах (Ba,Sr)O отсутствуют, высказанное предположение несо мненно нуждается в экспериментальной проверке.

Таким образом, при подборе новых составов оксидных покрытий и числа тройных окислов следует учитывать факт образования смешанны кристаллов. Так, например, эксперимент показал, что покрытие, состоя щее из совместно осажденного тройного карбоната (47 % $BaCO_3$ + + 46% $SrCO_3$ + 6,5 % $CaCO_3$), после непродолжительного нагрева пр температуре порядка 1050° обнаруживает резкое возрастание эмиссии При этом, согласно рентгеноструктурным исследованиям, образующийс первоначально двухфазный твердый раствор окислов бария, стронция кальция переходит в однофазный твердый раствор этих окислов.

Получение с тройных окислов большей эмиссии, чем с (Ba,Sr)O, ка это наблюдалось Греем [8] для импульсной эмиссии, нам кажется, може быть объяснено следующими соображениями. При достаточно высоки температурах (выше примерно 1000—1050°) легко появляются наруше ния решетки окислов в связи с ростом скорости диффузии, причем эт явление имеет место при условии быстрого исчезновения BaO. При по мощи рентгеновых лучей вряд ли можно обнаружить появление наруше ний решетки в случае двойных и тройных окислов, так как после прокали вания выше примерно 1050° расширение линий, вызываемое изменениям состава, оказывается настолько значительным, что не дает возможност с достаточной уверенностью судить о нарушениях решетки. Известно однако, что в твердых растворах имеет место более значительная неупоря доченность, чем в случае отдельных составляющих. Когда же тройны окислы образуют однофазный твердый раствор, число нарушений в ре шетке, возникающих в результате термообработки, может быть еще бо́ль шим, чем в случае единственной фазы двойного окисла; на границе об области образования однофазных твердых растворов (10—12 % CaO степень неупорядоченности может быть наибольшей.

Наряду с определенной ролью этих нарушений решетки в определени эмиссионных свойств покрытия, большое значение имеет изменение ко эффициента диффузии бария в кристаллах (Ba,Sr,Ca)O. Образовани однофазного твердого раствора тройных окислов, вероятно, изменяе скорость диффузии бария в сторону еще большего ее уменьшения по срав нению с твердым раствором двойной окиси, что и обусловливает наблю даемую эмиссию с тройных окислов.

Далее, добавление в определенных количествах окиси кальция к по крытию (Ba,Sr)O затрудняет испарение бария в большей степени, нежел добавление окиси стронция. Экспериментальным подтверждением этог предположения являются результаты работы П. В. Ковтуненко [9] п определению равновесной концентрации свободного бария в оксидны слоях различного состава. При этом в случае тройного окисла с 5 % CaO, т. е. заведомо в области однофазной структуры, равновесная концен

трация бария получается на порядок выше ее значения для двойного эквимолярного окисла. Кроме того, согласно результатам работы Пельховича [10] по испарению окислов щелочно-земельных металлов с различных материалов, даже в случаях чистейшего никеля и платины окись бария испаряется в виде окиси, а окиси стронция и кальция испаряются преимущественно в виде чистых металлов, т. е. термическая диссоциация окислов кальция и стронция начинается гораздо раньше диссоциации окиси бария, повидимому, уже в пределах верхних значений температуры обработки катодов. Таким образом, в случае покрытия из тройной окиси диссоциация CaO, приводящая к выделению чистого кальция, может обусловить активирование слоя за счет восстановления окиси бария кальцием.

В заключение следует кратко остановиться на опубликованной недавно в иностранной литературе статье [11], посвященной рентгеноструктурным исследованиям тройных окислов Ba—Sr—Ca. В этой работе утверждается, что практически во всех случаях составов из тройных окислов образуется три типа кристаллов твердых растворов: (Ba,Sr)O; (Sr,Ca)O и (Ca,Sr)O (в последнем случае твердый раствор состоит преимущественно из окиси кальция с небольшой добавкой окиси стронция). Эти результаты получены после 2-часового прокаливания катодов при 900°. Действительно, как показали наши эксперименты по разложению твердых растворов тройных карбонатов в окислы, этой температуры недостаточно для образования однофазного твердого раствора окислов. Далее же в цитируемой работе утверждается, что судить об образовании однофазного твердого раствора окислов при более высоких температурах с достаточной уверенностью нельзя вследствие значительного испарения при 1000—1100° компонента BaO. Действительно, это испарение имеет место, но, как показали наши исследования, нет никакой необходимости прокаливать катоды при 1100° в течение 3 час, что проводилось в указанной работе: достаточно 1—2 мин при ~1050°. В связи с этим все описываемые «переходы» компонентов из одного типа кристалла твердого раствора в другие не имеют никакого значения в реальных условиях работы оксидного катода.

В нашей работе мы ни в одном случае не наблюдали образования трех фаз твердых растворов окислов, а измеренные значения параметров решеток свидетельствует о возможности образования, даже в области двух фаз твердого раствора, кристаллов (Ba,Sr,Ca)O [12].

Более точные результаты по исследованию системы тройных окислов BaO—SrO—CaO можно получить на установке для рентгеноструктурного анализа с ионизационной регистрацией спектра. Эта задача, совместно с параллельными тщательными измерениями эмиссионной способности различных кристаллов, и является основным направлением нашей дальнейшей работы.

В заключение автор пользуется случаем выразить благодарность Б. М. Цареву за постоянное внимание к работе и помощь в ее выполнении

Цитированная литература

1. Burgers W., ZS. f. Phys., **80**, 352 (1933).
2. Benjamin N., Rooksby H., Phil. Mag., **15**, 810 (1933).
3. Eisenstein A., J. Appl. Phys., **17**, 434 (1946).
4. Jamaka E., J. Appl. Phys., **22**, 1087 (1951); **23**, 498, 937 (1952).
5. Останченко Е. П., Отчет НИИ МРТП, 1953.
6. Terada J., Nature, **171**, 517 (1953).
7. Handbook of Chemistry and Physics, 1939.
8. Grey L., Nature, **167**, 522 (1951).
9. Ковтуненко П. В., Диссертация, МХТИ, 1954.
10. Pelchowitch J., Philips Res. Rep., **9**, 42 (1954).
11. Ferada J., J. Phys. Soc. Japan, **10**, 555 (1955).
12. Останченко Е. П., Диссертация, НИИ МРТП, 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. С. ПАРХОМЕНКО, М. А. ЧИСТЯКОВА, Г. А. ВОСТРОВ и Г. М. КУДРЯШЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ КАТОДОВ С КЕРНАМИ ИЗ НОВЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Введение

Разработка и исследование новых, более совершенных материалов для кернов оксидных катодов продолжает оставаться актуальной проблемой, связанной с необходимостью улучшения качества оксидных катодов. Применяемые до настоящего времени, в большинстве случаев стандартные, материалы не отвечают требованиям повышенной надежности и долговечности электровакуумных приборов. Наименее подходящим материалом, как известно, является стандартный никель марки «А», содержащий кремний в количестве 0,15 ÷ 0,25 %.

Разработка новых сплавов велась несколько лет. В этой работе активное участие принимала наша лаборатория, в которой, в частности, проводилось исследование эмиссионных свойств оксидных катодов с кернами из этих сплавов.

Особенностью данных экспериментов является систематическое обследование электрических параметров большого числа радиоламп, как экспериментальных, так и промышленных, в течение длительного срока службы (порядка 10 000 час).

Конечной целью этих исследований было внедрение в электровакуумное производство лучших никелевых сплавов в качестве материалов для кернов катодов. Для этой цели мы располагали трубками различных диаметров из трех сплавов следующего состава:

Название сплава	Примеси, %					
	Si	Fe	Ca	Sr	W	Прочие
Ni-Ca	—	До 0,05	0,15÷0,2	—	—	0,01
Ni-Sr	—	» 0,05	—	0,15	—	0,01
Ni-W	0,01	» 0,05	—	—	2,55÷4,0	0,01

Технология изготовления экспериментальных партий ламп и их испытание

Исследование эмиссионных свойств катодов с различными кернами проводилось в экспериментальном диоде и в промышленных лампах 6П9-Е, 6Ж4-Е, 6Ж8-Е, 12С3С, 5Ц9С, 6Ж8, 6К7 и др.

Экспериментальный диод цилиндрической конструкции собирался из минимального количества стандартных деталей. Технология изготовления диода предусматривает получение по возможности однородных приборов и исключение влияния посторонних факторов на эмиссионную способность оксидного катода. В результате принятых мер катод был един-

ственным переменным элементом в диоде. Для катодов экспериментальных диодов в исследованиях применялось трехкарбонатное покрытие с содержанием 12 % $CaCO_3$.

В исследованиях с промышленными лампами состав оксидного покрытия оставался в соответствии с текущей технологией.

Для всестороннего обследования эмиссионных свойств различных катодов экспериментальные партии диодов и промышленных ламп подвергались испытанию на длительный срок службы.

Испытание диодов на долговечность проводилось в рабочем режиме: $U_н = 6{,}3$ V, $U_а = 22$ V, что соответствует расчетной плотности тока $J = 65$ mA см$^{-2}$.

Промышленные лампы испытывались в трех различных режимах: 1) рабочий режим, соответствующий каждому типу лампы; 2) дежурный режим ($U_н$=6,3 V, $I_а = 0$); 3) дежурный «форсированный» режим ($U_н = 8$ V, $I_а = 0$).

При определении эмиссионных свойств различных катодов, наряду с обычными статическими параметрами, измерялся ряд дополнительных параметров. Среди последних наиболее интересными являются: а) импульсная эмиссия ($\tau = 1{,}5$ мксек, $U_а = 1000$ V), отражающая эмиссионную способность катода; б) сопротивление промежуточного слоя — $R_к$, в) эмиссионная способность катода при глубоком недокале ($U_н$= 1,2 V, $U_а = 4{,}5$ V); г) уровень высокочастотных и низкочастотных шумов; д) импульсная эмиссия при отборе постоянной составляющей анодного тока и другие.

Результаты исследований эмиссионных свойств катодов с различными кернами

Щелочно-земельные элементы Ca и Sr являются активными восстановителями окиси бария. Более ранние исследования эмиссионных свойств катодов с кернами из сплава Ni-Ca в экспериментальном диоде подтвердили

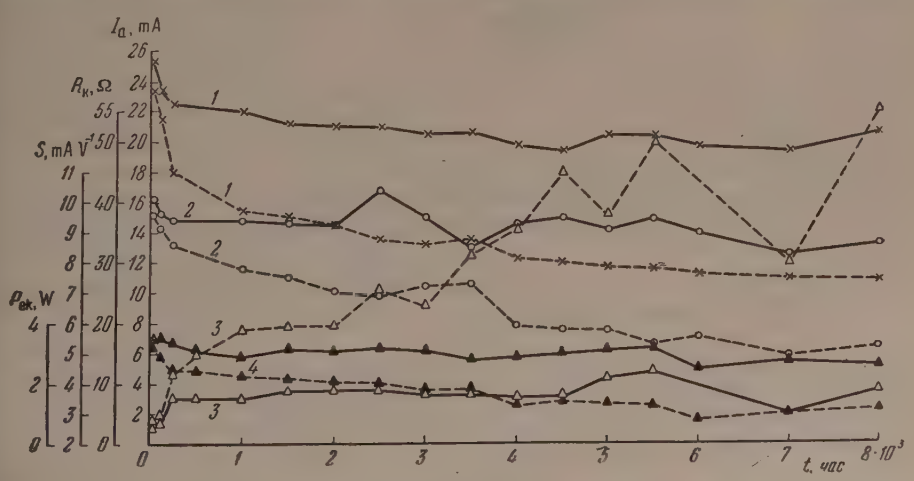


Рис. 1. Зависимости анодного тока (*1*), крутизны характеристики (*2*), сопротивления промежуточного слоя (*3*) и выходной мощности (*4*) от времени для ламп типа 6П9-Е. Сплошные линии — для ламп с керном из сплава Ni-Ca, пунктирные — для лампы с керном из сплава Ni-Si

высокую восстанавливающую способность присадки Ca. Применение этого сплава для катодов лампы типа 6П9-Е впервые обеспечило эмиссионные параметры и необходимый срок службы лампы (5000 час).

На рис. 1 приведены кривые зависимости анодного тока, крутизны характеристики, выходной мощности и сопротивления промежуточного слоя от времени для лампы типа 6П9-Е. Лампы испытывались в течение

8000 час в нормальном режиме. Из сравнения кривых анодного тока, крутизны характеристики и мощности видно, что партия ламп, изготовленная с керном из сплава Ni-Ca, по сравнению с лампами с керном из сплава Ni-Si* обладает более высокими и стабильными значениями параметров.

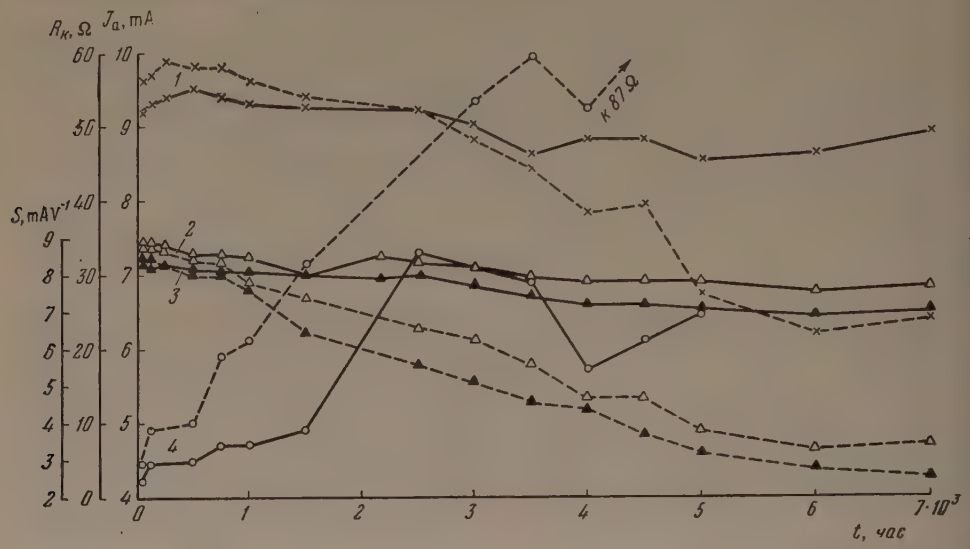


Рис. 2. Зависимости анодного тока (*1*), крутизны характеристики (*2*) при $U_н$= 6,3 V, крутизны характеристики (*3*) при $U_н$= 5,5 V и сопротивления промежуточного слоя (*4*) от времени для ламп типа 6Ж4-Е. Сплошные линии — для ламп с керном из сплава Ni-Ca, пунктирные — для ламп с керном из сплава Ni-Si

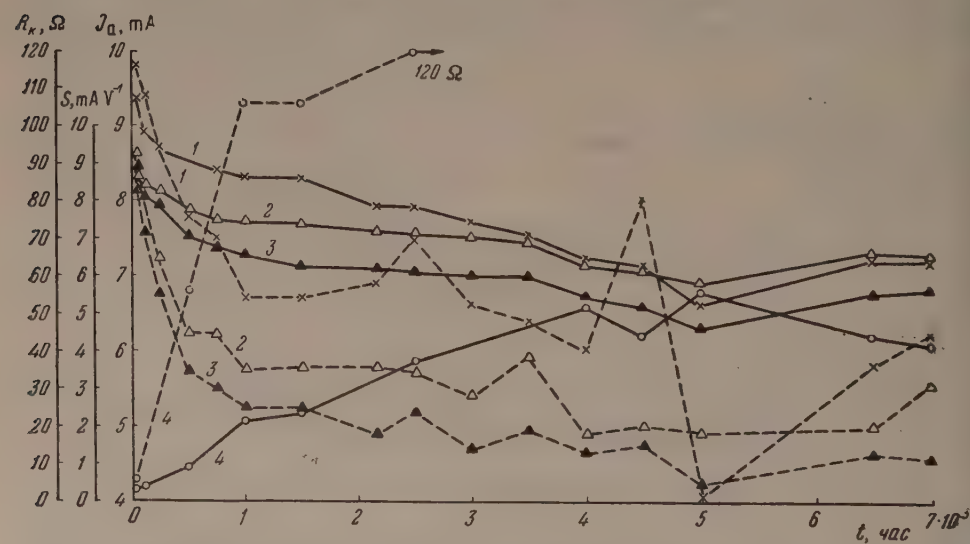


Рис. 3. Зависимости анодного тока (*1*), крутизны характеристики (*2*) при $U_н$=8 V, крутизны характеристики (*3*) при $U_н$ = 5,5 V и сопротивления промежуточного слоя (*4*) от времени для ламп типа 6Ж4-Е. Сплошные линии — для ламп с керном из сплава Ni-Ca, пунктирные — для ламп с керном из сплава Ni-Si

Сравнение становится еще нагляднее, если учесть, что по критерию годности лампы с керном из сплава Ni-Si вышли из нормы к 4000 час службы, в то время как лампы с керном из сплава Ni-Ca после

* Сплав Ni-Si — это стандартный кремнистый никель марки «А».

аботы в течение 8000 час по критерию годности находились еще в норме.

Причина выхода из строя ламп с кернами из кремнистого Ni в первом риближении объясняется ростом сопротивления промежуточного слоя атода (Ba_2SiO_4): к 4000 час службы сопротивление прослойки в этих лам-ах достигает 40 Ω, а в лампах с Ni-Ca оно менее 15 Ω.

На рис. 2 и 3 представлены кривые зависимости I_a, S, $S_{U_н=5,5V}$ и $R_к$ времени для ламп типа 6Ж4-Е в двух дежурных режимах при $U_н$ = 6,3 V (рис. 2) и при $U_н$ = 8 V (рис. 3).

Характер зависимости статических параметров от времени согласуется изменением сопротивления промежуточного слоя. Из графиков следует, го режим испытания ламп ри повышенной температу-е ($U_н$= 8 V) без отбора тока пособствует более интенсив-ому росту прослойки, по-тому лампы с керном из i-Si вышли из нормы к 00 час работы (при $R_к$=50÷ 60Ω). В лампах, которые спытывались в режиме $U_н$ = 6,3 V без отбора тока, со-ротивление прослойки керна астет медленнее, и эти лам-ы оставались в пределах год-ости до 3500 час.

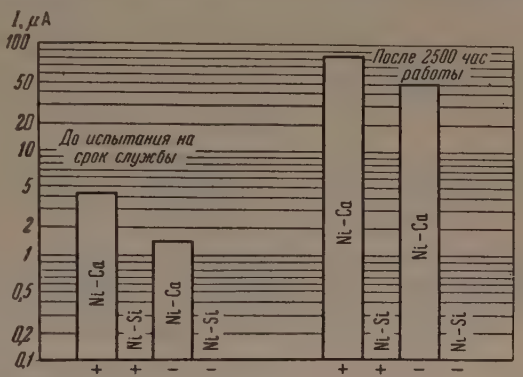


Рис. 4. Значения токов утечки катод—подогреватель для ламп типа 6П9-Е

Из этих же графиков идно, что лампы с кернами з сплава Ni-Ca в течение сех 7000 час испытания в указанных режимах еще удовлетворяют кри-ерию годности.

Критическое сопоставление результатов испытаний катодов из сплавов i-Ca и Ni-Si дает основание сделать заключение:

1) параметры радиоламп с катодами из сплава Ni-Ca значительно ыше, чем соответствующие параметры ламп с катодами на кернах из икеля марки «А»;

2) стабильность параметров ламп с кернами из Ni-Ca обеспечивает их льшую долговечность (по результатам наших испытаний 7000—000 час); однако существенным недостатком сплава Ni-Ca, ограничиваю-им область его применения, является повышенная проводимость между одогревателем и керном катода.

Порядок токов утечки катод—подогреватель достигает 1 ÷ 100 μA, го в 100 ÷ 1000 раз превышает токи утечки в случае керна из никеля арки «А» (Ni-Si).

На рис. 4 представлены значения токов утечки катод—подогреватель амп типа 6П9-Е до испытания их на срок службы и после 2500 час работы.

Механизм образования повышенной проводимости в настоящее время де не выяснен, но, несомненно, повышенная проводимость вызвана рисутствием Ca в материале керна катода.

Присутствие присадки Sr в материале керна катода оказывает такое е влияние на эмиссионные свойства оксидного катода, как и присут-вие присадки Ca.

На рис. 5—7 даны кривые зависимости плотности анодного тока, кру-зны характеристики и импульсной эмиссии экспериментального диода времени. Из сравнения кривых J_a и S видно, что эти статические пара-етры диодов с кернами из сплава Ni-Sr превосходят по величине соот-тствующие параметры диодов с керном из сплава Ni-Si. Импульсная миссия у катодов с кернами из сплава Ni-Sr более чем в два раза выше мпульсной эмиссии катодов с кернами из Ni-Si.

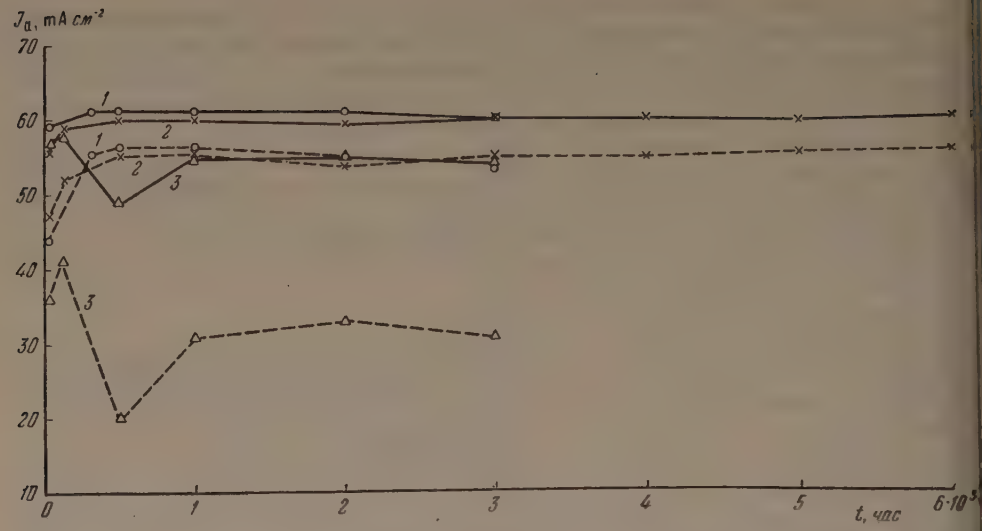


Рис. 5. Зависимость плотности анодного тока от времени для трех партий экспериментального диода с кернами: *1* — из сплава Ni-Sr с 0,15% Sr, *2* — из сплава Ni-W-Si с 4,2 % W и 0,01%Si, *3* — из Ni марки «А». Сплошные линии — при $U_н = 6{,}3$ V, пунктирные — при $U_н = 4{,}5$ V

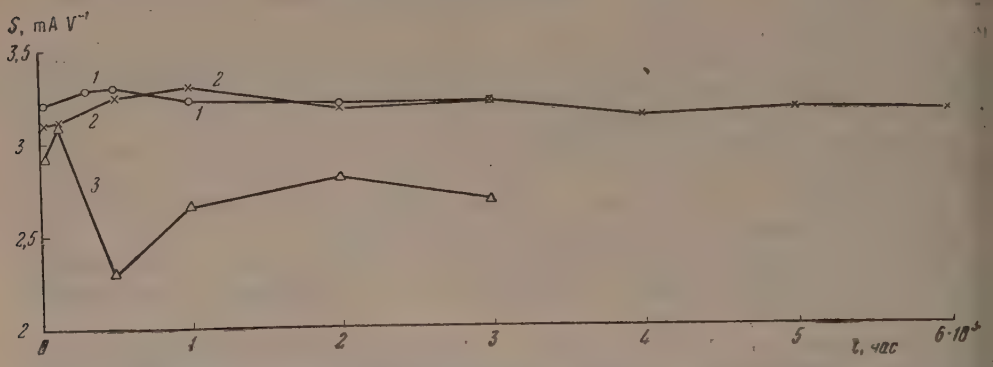


Рис. 6. Зависимость крутизны характеристики от времени для тех же диодов, которые даны на рис. 5, но для нормального режима накала

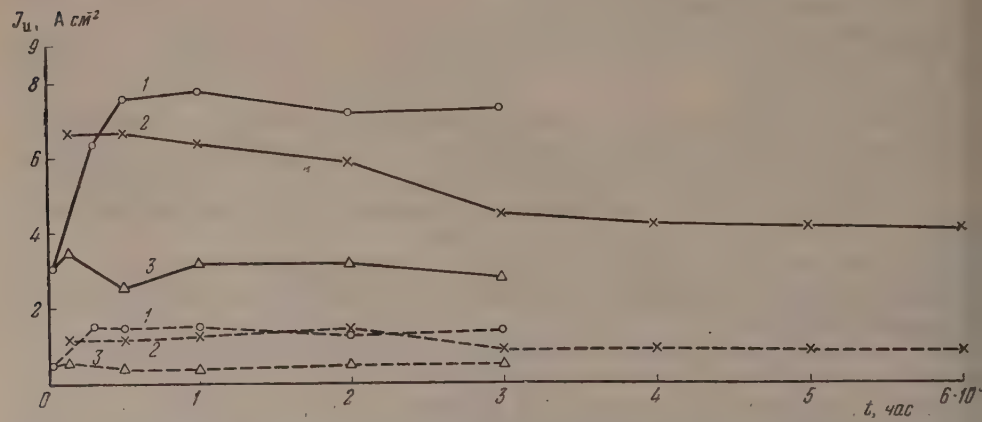


Рис. 7. Зависимость импульсной эмиссии ($\tau = 1{,}5$ мксек) от времени для тех же диодов, которые даны на рис. 5

Измерения анодного тока при $U_н = 4{,}5$ V показали аналогичный результат. Кроме того, сплав Ni-Sr обеспечивает более однородные по значениям параметры. Разброс по крутизне — минимальный (рис. 8).

Однако катоды, изготовленные из сплава Ni-Sr, так же как катоды с керном из сплава Ni-Ca, обладают повышенной проводимостью между подогревателем и керном катода. Из-за наличия повышенной проводимости катод—подогреватель сплавы Ni-Ca, Ni-Sr можно рекомендовать для электровакуумных приборов, где катод может быть закорочен с подогревателем.

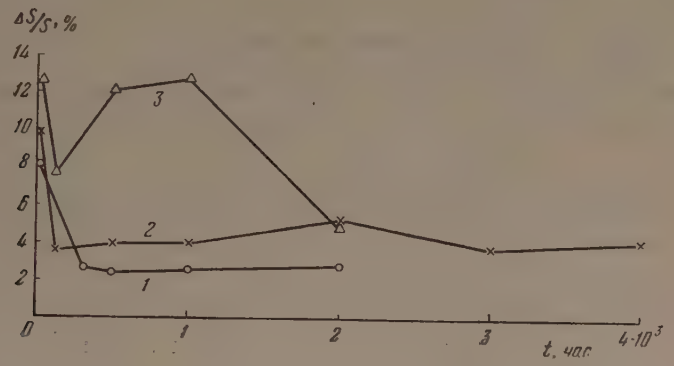


Рис. 8. Зависимость относительного отклонения от среднего значения крутизны характеристики от времени для тех же диодов, которые даны на рис. 5, но для нормального режима накала

Так как активирующая способность этих сплавов одинакова, а технология изготовления сплава Ni-Sr более экономична, то, по всей вероятности, из этих двух сплавов сплав Ni-Sr является более перспективным.

Относительно активирующей способности присадки W в литературе существуют разноречивые мнения. Некоторые исследователи [1] считают присадку W плохо активирующей окись бария. Другие исследователи [2], наоборот, относят W к группе активных восстановителей окиси бария.

Результаты наших исследований показывают, что присутствие присадки W в керне катода положительно сказывается на эмиссионных свойствах оксидного катода как в первые часы работы лампы, так и особенно в течение продолжительного срока службы.

Высокие значения параметров и их стабильность могут быть объяснены действием процесса активировки в течение всего срока службы и незначительным сопротивлением промежуточного слоя ($BaWO_3$, Ba_3WO_6). Природа активировки в данном случае остается не вполне ясной. Кроме того, введение W в керн катода увеличивает механическую прочность последнего.

Проводимость между катодом и подогревателем в лампах с кернами из сплава Ni-W — того же порядка, что и в случае керна из кремнистого никеля.

На рис. 9 представлены зависимости от времени параметров экспериментального диода с керном из сплава Ni-W в течение длительного срока службы (14 000 час). Параметры параллельной партии диодов с кернами из кремнистого никеля резко снизились к 4000 час, в связи с чем испытание паралелльной партии на срок службы было прекращено, и на рис. 9 эти результаты не приведены. В процессе испытания экспериментальных диодов с кернами из сплава Ni-W на срок службы выяснилось, что они обладают исключительной стабильностью параметров и высокими значениями анодного тока при $U_н = 4{,}5$ V. Снижение импульсной эмиссии в процессе испытания оксидного катода у этих диодов имеет замедленный характер по сравнению с катодами, имеющими другие керны.

С целью проверки результатов, полученных с партией диодов с керном из сплава Ni-W, в этом году исследование было повторено на другой партии диодов. Приведенные на рис. 5—8 кривые изменения параметров диода подтверждают результаты наших более ранних испытаний сплава Ni-W.

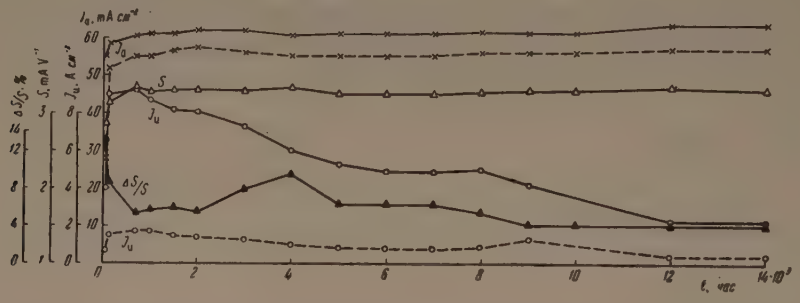


Рис. 9. Зависимости основных параметров экспериментального диода для партии с кернами из сплава Ni-W от времени. Сплошные линии — при $U_н$= 6,3 V, пунктирные — при $U_н$= 4,5 V

Заключительным этапом исследования сплава Ni-W явилось всестороннее испытание его в производственных типах ламп: 6П9-Е, 6Ж4-Е, 12С3С, 6Ж8-Е, 5Ц9С, 5Ц8С и т. д.

На рис. 10 представлены результаты испытаний ламп типа 12С3С, изготовленных на кернах из сплавов Ni-W и Ni-Ca.

Лампы 12С3С с катодами из никеля марки «В» (текущий материал) по критерию годности (при $U_н = 10{,}8$ V, $P = 210$ mW) не выдерживают требуемого срока службы, тогда как пробные партии ламп, изготовленные с кернами из сплавов Ni-W и Ni-Ca, удовлетворяют требованиям ТУ в течение времени, превышающего гарантированный срок службы. Из рис. 10

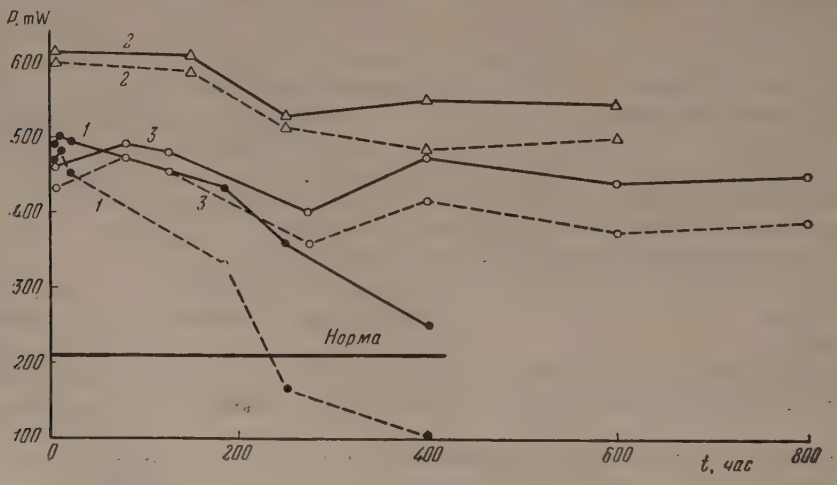


Рис. 10. Зависимость колебательной мощности от времени для ламп типа 12С3С с кернами из: *1* — никеля марки «В», *2* — сплава Ni-W, *3* — сплава Ni-Ca. Сплошные линии — при $U_н$= 12,6 V, пунктирные — при $U_н$= 10,8 V

следует, что при использовании в качестве керна сплава Ni-W значительно увеличивается колебательная мощность, отдаваемая лампой (особенно при недокале $U_н = 10{,}8$ V).

Единственным материалом, обеспечивающим электрические параметры и требуемый срок службы для ламп типа 12С3С, следует считать сплав

i-W. Сплав Ni-W внедряется в производство ламп типа 12С3С и уже недрен на лампах типа 6П9-Е.

Применение сплава Ni-W значительно улучшает качество не только одогревных катодов, но и прямонакальных. Так, например, внедрение 1954 г. в производство ламп типа 6С4С сплава Ni-W полностью устранило рак по перегоранию нити катода при значительном улучшении статиче-ких параметров и долговечности.

Выводы

В результате всестороннего изучения эмиссионных свойств оксидных атодов с различными кернами как в экспериментальных диодах, так и промышленных лампах можно сделать следующие выводы:

1. Эмиссионные свойства катодов с новыми кернами из сплавов Ni-a, Ni-Sr, Ni-W значительно выше, чем у катодов с кернами из кремнистого тандартного) никеля и никеля с присадкой магния.

2. Сопротивление промежуточного слоя во всех случаях применения овых материалов кернов значительно меньше, чем у катодов с кернами з кремнистого никеля.

3. Лампы с кернами катодов из новых сплавов выгодно отличаются от амп с кернами катодов из никеля марки «А» дополнительными парамет-ами (высокочастотные и низкочастотные шумы, импульсные эмиссии др.).

4. Недостатком кернов, содержащих присадки Ca или Sr, является по-ышенная проводимость между подогревателем и катодом, что ограничи-ает область их применения.

5. Ввиду более дешевой технологии изготовления сплава Ni-Sr по срав-ению с Ni-Ca при внедрении в производство электровакуумных приборов редпочтение следует отдавать сплаву Ni-Sr.

6. При разработках и внедрении надежных и долговечных ламп сле-ует применять сплав Ni-W, как наиболее активный сплав, обеспечиваю-ий высокие и стабильные параметры катодов.

7. Следует продолжать изучение эмиссионных свойств оксидных ка-одов с другими активными присадками в керне с целью выяснения наи-олее активного и экономичного материала, который может быть при-енен в массовом производстве.

Цитированная литература

. Rittner E. S., Philips Res. Rep., 8, 184 (1953).
. Bounds A. M., Briggs T. H., Proc. IEE, **39**, 788 (1951)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Д. П. ВИНОГРАДОВ

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОГО ЭМИССИОННОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ТЕРМОКАТОДОВ

Как известно, для изучения процессов, происходящих на поверхности катода, может применяться эмиссионный электронный микроскоп, основной частью которого является иммерсионный объектив.

Применявшиеся до настоящего времени эмиссионные микроскопы представляли собой стеклянные конструкции. Несмотря на несовершенство этих систем, связанное с трудностью наладки в этих условиях качественной оптики, все же был наблюден ряд явлений, происходящих на поверхности работающего катода [1]. В таких системах, в частности, изучались и оксидные катоды и были получены эмиссионные изображения, состоящие из ярких пятен на темном фоне. Происхождение этих пятен было объяснено тем, что поверхность оксидного катода очень неравномерно эмиттирует электроны, т. е. что на поверхности катода имеются участки, обладающие значительной эмиссией, и есть участки, почти не эмиттирующие электронов. Яркие участки были названы эмиссионными центрами.

Электрические «микролинзы» на поверхности катода

При рассмотрении механизма образования эмиссионного изображения обычно предполагается, что поверхность катода гладкая и электрическое поле перед катодом однородное. Реальные же оксидные катоды обладают поверхностью с резко выраженной шероховатостью. Степень шероховатости зависит от технологии нанесения оксидного покрытия на керн катода, и высота выступов в таких покрытиях может достигать нескольких десятков микрон. Электрическое поле перед таким катодом уже ни в коем случае не будет однородным. Эквипотенциальные поверх-

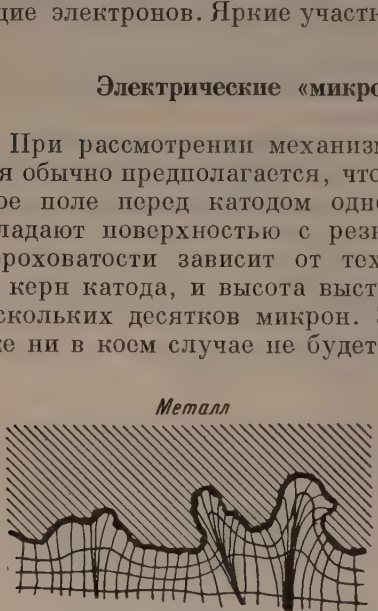
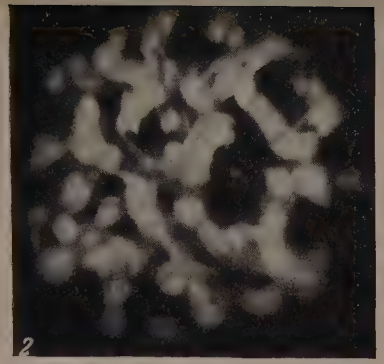
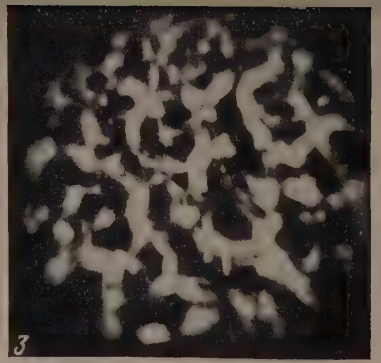
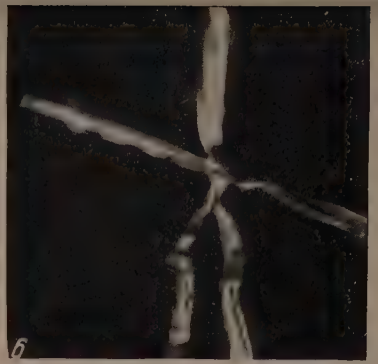


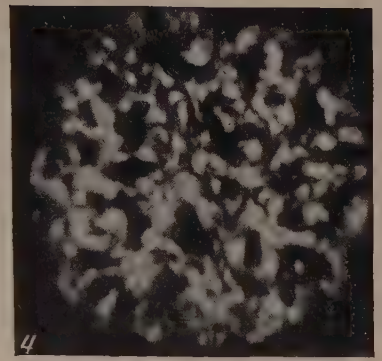
Рис. 1. Схематический вертикальный разрез шероховатой поверхности катода и прилегающего к нему вакуумного пространства (линии в этом пространстве — пути электронов (силовые линии) и сечения эквипотенциальных поверхностей вблизи поверхности катода)

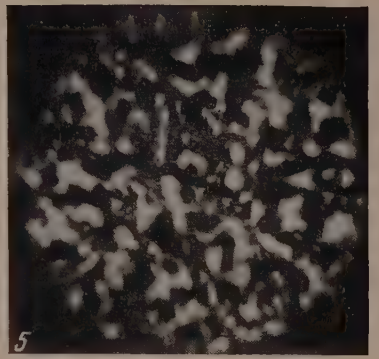
ности в области, примыкающей к катоду, будут приблизительно следовать за изгибами поверхности катода. Таким образом, перед поверхностью катода образуется система собирающих и рассеивающих «микролинз», которые будут действовать на вылетающие из катода электроны. Совершенно очевидно, что поэтому распределение электронов в плоскости, находящейся на некотором расстоянии от катода, должно отличаться от распределения эмиссионного тока по катоду. Это различие должно зависеть от степени неоднородности электрического поля перед поверхностью катода

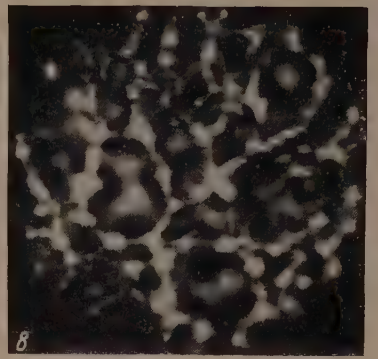












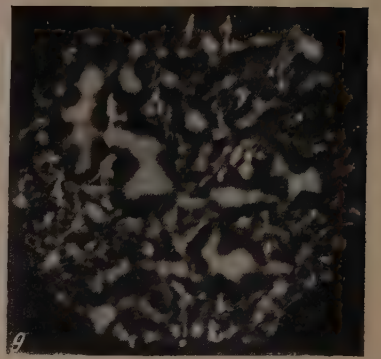


Рис. 2—5. Фотографии эмиссионного изображения оксидного катода, полученные с одного и того же участка катода в одинаковых вакуумных и температурных условиях при помощи эмиссионного микроскопа ЭЭМ-75. Изображения катода соответствуют разным глубинам фокусировки (расстояние между крайними плоскостями фокусировки — рис. 2 и рис. 5 — 150 μ). Увел. ~150 ×

Рис. 6—7. Фотографии эмиссионного изображения оксидного катода, на поверхности которого нанесено несколько царапин глубиной 20—30 μ, полученные с одного участка катода. Число и форма полос зависят от расстояния между плоскостью фокусировки и поверхностью катода

Рис. 8. Фотография поверхности пористого металлопленочного катода, полученная при помощи эмиссионного микроскопа. Увел. 500×

Рис. 9. Фотография поверхности того же, что на рис. 8, катода, полученная при отодвигании иммерсионного объектива на 10 μ. То же увеличение

от расстояния, на котором находится рассматриваемая плоскость от поерхности катода.

На рис. 1 схематически показана модель такой шероховатой поверхости катода, создающей «микролинзы», и примерные пути электронов близи нее.

Чтобы проверить правильность приведенных соображений, необхоимо фокусировать иммерсионный объектив на плоскости, различно удаенные от поверхности катода. Так как высота выступов — порядка деятков микрон, то и смещения объектива относительно катода должны быть этих же пределах.

Экспериментальное наблюдение эффекта «микролинз»

Осуществить подобное перемещение удалось только в цельно-металическом микроскопе ЭЭМ-75 [1]. Этот микроскоп, являющийся по существу ервым промышленным эмиссионным микроскопом, изготовленным в оветском Союзе, обладает высококачественнсй оптикой и точным механизом для ее регулировки механическим путем. При проведении опытов кад и фокусирующий электрод объектива были накоротко соединены ежду собой и поэтому объектив работал как двухполюсная система. Фокусировка объектива на различные плоскости осуществлялась изменением асстояния между катодом и фокусирующим электродом. Напряжение, риложенное к аноду, составляло 20 kV и расстояние между катодом и нодом было равно 4 мм. На экране микроскопа получились эмиссионные зображения с увеличением ~150 раз.

В настоящей работе были использованы катоды, изготовляемые для лектроннолучевых трубок, с покрытием, нанесенным из пульверизатора. авление в колонне микроскопа составляло $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Катоды ктивировались при напряжении накала 9 V. При максимальной темпеатуре катод выдерживался в течение 1—2 мин.

При 6,5 V накала плотность тока с катода $J = 1 \div 1{,}5$ mA см$^{-2}$; эмисионное изображение катода получалось при накале $5 \div 5{,}5$ V.

Наблюдения выявили чрезвычайную зависимость эмиссионной карины катода от положения поверхности, на которую фокусировался имерсионный объектив. Так были получены четыре снимка (рис. 2—5, м. вклейку II), сделанные с одного участка оксидного катода при совершенно одинаковых вакуумных и температурных условиях. Расстояние ежду крайними положениями плоскостей фокусировки (рис. 2 и 5) было авно 150 μ.

Сравнение этих снимков показывает, что влияние неоднородностей лектрического поля перед катодом настолько велико, что даже невозможно установить соответствие между отдельными участками крайних имков. При постепенном изменении расстояния между катодом и фотсирующим электродом на экране микроскопа наблюдается непрерывный реход одного изображения в другое. При этом происходит слияние неольких пятен в одно пятно и разбиение других на несколько ярких астков. Одновременно происходит изменение формы и размеров пятен. бъяснение этого явления заключается в том, что «микролинзы» собирают летающие из катода электроны в пучки, направления которых в обла, прилегающей к катоду, не совпадают с направлением оптической оси ъектива. Эти пучки могут пересекаться друг с другом, расходиться сближаться, поэтому распределения электронов в плоскостях, перпенкулярных к оптической оси объектива, будут зависеть от расстояния жду плоскостью и поверхностью катода.

Дополнительным подтверждением изложенной точки зрения служат а снимка, сделанных с прессованного оксидного катода, на поверхности торого было нанесено несколько царапин глубиной $20 \div 30$ μ (рис. 6 7). Снимки сделаны с одного участка катода, но на одном видно пять

ярких полос, а на другом — шесть. Очень большая яркость царапин по сравнению с общим фоном вызвана, очевидно, более интенсивной эмиссией электронов из царапин.

Таким образом, можно считать установленным, что та картина, которую мы наблюдаем на экране эмиссионного микроскопа, когда исследуем оксидный катод, создана фокусирующим действием микролинз. Существовавшее до сих пор представление о том, что она отображает действительное распределение эмиссионных центров по поверхности катода, является неверным. Неравномерная эмиссионная картина будет получаться и при равномерной эмиссии с поверхности катода, если только прилегающее к катоду поле будет неоднородным.

Изложенные представления о механизме формирования эмиссионного изображения могут быть, очевидно, перенесены на другие типы катодов, а также и на другие виды эмиссии.

О наблюдении истинных центров эмиссии

Наблюдение истинной эмиссионной структуры возможно в том случае, когда размеры равномерно эмиттирующих участков катода значительно больше размеров неровностей его поверхности. В некоторых случаях возможно наблюдение эмиссионной структуры катода при сравнимых размерах неровностей и эмиссионных центров, но для этого необходимо иметь дополнительные сведения о структуре поверхности катода, которые позволили бы судить о том, на какую поверхность сфокусирован иммерсионный объектив. Это возможно, например, при исследовании Л-катодов. Сравнение снимков (рис. 8—9), сделанных с участка поверхности катода при помощи эмиссионного микроскопа, с картиной, которую мы наблюдаем при рассмотрении поверхности этого катода в оптическом микроскопе, показывает, что снимок рис. 8 сделан при фокусировке иммерсионного объектива примерно на поверхность, в которой находятся выходы пор из губки катода. Этот снимок, сделанный при увеличении в в 500×, приближенно отображает эмиссионную структуру Л-катода.

В заключение пользуюсь возможностью поблагодарить Г. В. Спивака, в лаборатории и под руководством которого была проведена настоящая работа, а также А. М. Розенфельда за советы по применению используемого в работе эмиссионного микроскопа.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Электронная микроскопия, под ред. А. А. Лебедева, гл. 6.— ГТТИ, Москва, 1954.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Д. П. ВИНОГРАДОВА

В о п р о с.— Исследовались ли оксидные катоды различной степени шероховатости?

Д. П. В и н о г р а д о в.— Да, проверялись. Более того, на катод наносились царапины, но из рисунка видно, что нельзя даже судить об их числе.

Д. Г. Б у л ы г и н с к и й.— Как изменяется картина при различных напряженностях поля?

Д. П. В и н о г р а д о в.— Картина не зависит от поля.

Н. Д. М о р г у л и с.— Если эмиссионный микроскоп невозможно использовать для исследования оксидного катода, то нельзя ли для этого использовать электронный проектор?

Д. П. В и н о г р а д о в.— Шероховатость должна исказить картину и в проекторе.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Л. С. ЗАЙЦЕВА

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСИ БАРИЯ

Катоды на оксидно-бариевой основе представляют собой сложные системы, физические и химические свойства которых до настоящего времени являются предметом обширных исследований. Оксидный катод представляет собой примесный полупроводник, в объеме и на поверхности которого имеется избыточный барий [1]. По существующим в настоящее время представлениям эмиссионные свойства катода в значительной степени определяются концентрацией свободного бария. Один из путей создания свободного бария в объеме оксида — химическое восстановление окиси бария различными присадками, введенными в керн оксидного катода, а в случае пористого металло-пленочного Л-катода — непосредственно в его объем. Более или менее исчерпывающий анализ этого вопроса можно получить, применяя методы классической термодинамики.

Как известно [2], в самом простом случае

$$BaO + Me \rightleftarrows MeO + \underset{\text{газ}}{Ba}, \qquad (1)$$

когда в данной реакции имеется только один газообразный продукт, равновесная упругость паров данного вещества будет равна константе равновесия реакции:

$$P_{Ba} = K. \qquad (2)$$

Константу равновесия можно легко найти согласно уравнению:

$$\lg K = -\frac{\Delta F^\circ}{RT}, \qquad (3)$$

где изменение свободной энергии реакции, согласно уравнению Гиббса—Гельмгольца, равно:

$$\Delta F^\circ = \Delta H(T^\circ) - T\Delta S(T^\circ) + f(C_p, T). \qquad (4)$$

Значок $^\circ$ обозначает, что все вещества взяты в стандартном состоянии. Значения теплосодержания $H(T^\circ)$, энтропии $S(T^\circ)$ и теплоемкости C_p можно найти в справочниках.

В 1949 г. была опубликована работа Уайта [3], который подсчитал упругость паров Ba над некоторыми реакциями восстановления окиси бария различными активаторами. Его расчет сделан с учетом последнего члена уравнения (4). Однако, во-первых, для очень многих веществ значения теплоемкостей не известны, а для некоторых известны в очень узком температурном интервале; во-вторых, значения теплосодержания $\Delta H(T^\circ)$ и энтропии $S(T^\circ)$ табулированы со значительно большей погрешностью, чем та, которую вносит последний член уравнения (4). Кроме того, среди данных различных авторов существуют значительные расхождения: так, данные для ΔH_{298° BaO ($T^\circ = 298^\circ$ K), по [4] и [5], различаются на 7,2 ккал моль$^{-1}$, ΔH_{298° Ba(г), по [4] и [6], различаются на 8 ккал моль$^{-1}$ и т. д.

Чтобы выяснить, насколько необходим учет теплоемкости при термодинамических расчетах, мы сделали расчет с учетом и без учета C_p для табличных данных ΔH и S, взятых из справочника [6] ($\Delta H_{298°BaO} = -133$ ккал моль$^{-1}$) и расчет с учетом C_p, но для $\Delta H_{298°BaO}$ было взято значение —126,1 ккал моль$^{-1}$ [5].

Сравнение многих расчетов показывает, что расхождение результатов с учетом и без учета C_p такого же порядка, как и расхождения для случаев $\Delta H_{BaO} = -133$ ккал моль$^{-1}$ и $\Delta H_{BaO} = -126{,}1$ ккал моль$^{-1}$.

Так для реакции восстановления окиси бария бериллием получаем при 1000°:

$P_{Ba} = 2$ мм рт. ст. ($\Delta H_{BaO} = -133$ ккал моль$^{-1}$ с учетом C_p),
$P_{Ba} = 2$ мм рт. ст. ($\Delta H_{BaO} = -133$ » без учета C_p),
$P_{Ba} = 30$ мм рт. ст. ($\Delta H_{BaO} = -126{,}1$ » с учетом C_p).

Для реакции восстановления окиси бария газообразным магнием получаем:

$P_{Ba} = 6{,}2$ мм рт. ст. ($\Delta H_{BaO} = -133$ ккал моль$^{-1}$ с учетом C_p),
$P_{Ba} = 2{,}5 \cdot 10$ мм рт. ст. ($\Delta H_{BaO} = -133$ » без учета C_p),
$P_{Ba} = 4 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. ($\Delta H_{BaO} = -126{,}1$ » с учетом C_p).

Таким образом, из всего изложенного выше видно, что учет C_p не является необходимым.

В 1953 г. была опубликована работа Ритнера [7], где приведены термодинамические расчеты некоторых реакций восстановления окиси бария без учета C_p, но за исходные были взяты данные из [4] ($\Delta H_{BaO} = -126{,}1$ ккал моль$^{-1}$), так что результаты Ритнера отличаются от результатов Уайта.

В связи с большим интересом этого вопроса для физики оксидного и пористого металлопленочного катодов нами также был проведен расчет целого ряда аналогичных реакций, причем там, где есть значения C_p, расчет сделан с учетом C_p. Для многих веществ нет табличных данных $S_{298°}$, поэтому ориентировочные значения энтропий твердых неорганических соединений мы находим по правилу Латимера [8]; так, были оценены энтропии окислов La_2O_3, ThO_2 и ZrO_2.

Энтропии силикатов, согласно [9], равны сумме энтропий окислов; так, были оценены значения энтропий $BaSiO_3$ и Ba_2SiO_4; значение энтропий моноалюмината бария $BaO.Al_2O_3$ оценивается из аналогии строения и свойств алюминатов и силикатов [9].

Значительно более приближенно оценена энтропия Ba_3WO_6: сравнение многих табличных данных для сплавов твердых окислов дает возможность сделать вывод, что в этом случае энтропия сложного соединения равна сумме энтропий окислов; исходя из этого, мы оценили $S_{Ba_3WO_6} = S_{WO_3} + 3S_{BaO}$. Затем значение $\Delta H_{298°}$ Ba_3WO_6 было оценено чрезвычайно приближенно, исходя из следующих соображений. Так как реакция образования идет только при высоких температурах [10], то выделяемая при этом теплота мала, поэтому можно считать, что

$$\Delta H_{Ba_3WO_6} = \Delta H_{BaWO_4} + 2\Delta H_{BaO}.$$

Расчеты сделаны для случая, когда активатор является твердым или жидким, и для случая, когда он является газообразным. Первый случай имеет место в Л-катоде, когда активатор вводится непосредственно в оксид; второй — в оксидном катоде, когда введенный в виде присадки к керну активатор постепенно диффундирует, поступая в оксидный слой в виде отдельных атомов, что можно считать аналогичным газообразному состоянию.

Результаты расчетов приведены в таблице для $T = 1273°$ K.

Следует подчеркнуть, что, каким, бы способом ни был сделан расчет, учетом или без учета C_p, полученный результат дает только возможный ыход вещества, является верхним пределом упругости паров. С практи-еской же точки зрения [11] более важной является скорость, с которой дет реакция, а не возможная степень превращения реагирующих веществ, оэтому следует оказывать предпочтение кинетическим, а не термохими-еским исследованиям, которые являются лишь предварительными.

начения констант равновесия реакций и упругости паров бария при $T = 1273°$К

№ п/п	Реакция	K	P_{Ba}, мм рт. ст.
1	$3BaO$ (т) $+ 2Al$ (ж) $\rightleftarrows Al_2O_3$ (т) $+ 3Ba$ (г)	$3{,}14 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-2}$
2	$3BaO$ (т) $+ 2Al$ (г) $\rightleftarrows Al_2O_3$ (т) $+ 3Ba$ (г)	$1{,}45 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$ (К); $1 \cdot 10^{-2}$ (Д)*
3	$4BaO$ (т) $+ 2Al$ (ж) $\rightleftarrows BaOAl_2O_3$ (т) $+ 3Ba$ (г)	$2{,}6 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-1}$
4	$4BaO$ (т) $+ 2Al$ (г) $\rightleftarrows BaOAl_2O_3$ (т) $+ 3Ba$ (г)	$2{,}75 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$ (К); $8 \cdot 10^{-3}$ (Д)
5	BaO (т) $+ Be$ (т) $\rightleftarrows BeO$ (т) $+ Ba$ (г)	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	2;
6	BaO (т) $+ Be$ (г) $\rightleftarrows BeO$ (т) $+ Ba$ (г)	$1{,}45 \cdot 10^{4}$	$8{,}2 \cdot 10$ (К)
7	BaO (т) $+ C$ (графит) $\rightleftarrows CO$ (г) $+ Ba$ (г)	$3{,}14 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-4}$
8	BaO (т) $+ C$ (г) $\rightleftarrows CO$ (г) $+ Ba$ (г)	$5{,}6 \cdot 10^{9}$	$1 \cdot 10^{-6}$ (К); $5 \cdot 10^{-4}$ (Д)
9	$2BaO$ (т) $+ C$ (графит) $\rightleftarrows CO_2$ (г) $+ 2Ba$ (г)	$2{,}5 \cdot 10^{-27}$	$1 \cdot 10^{-6}$
10	$2BaO$ (т) $+ C$ (г) $\rightleftarrows CO_2$ (г) $+ 2Ba$ (г)	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-8}$ (К); $3 \cdot 10^{-6}$ (Д)
11	BaO (т) $+ Ca$ (ж) $\rightleftarrows CaO$ (т) $+ Ba$ (г)	$7{,}7 \cdot 10^{-1}$	$5{,}8 \cdot 10^{2}$
12	BaO (т) $+ Ca$ (г) $\rightleftarrows CaO$ (т) $+ Ba$ (г)	$2{,}2 \cdot 10$	$6 \cdot 10$ (К); $3 \cdot 10^{2}$ (Д)
13	$3BaO$ (т) $+ 2La$ (т) $\rightleftarrows La_2O_3$ (т) $+ 3Ba$ (г)	5,5	$1 \cdot 10^{3}$
14	$3BaO$ (т) $+ 2La$ (г) $\rightleftarrows La_2O_3$ (т) $+ 3Ba$ (г)	$4 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{3}$ (Д)
15	BaO (т) $+ 2Li$ (ж) $\rightleftarrows Li_2O$ (т) $+ Ba$ (г)	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-1}$
16	BaO (т) $+ 2Li$ (г) $\rightleftarrows Li_2O$ (т) $+ Ba$ (г)	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10$ (К); $3 \cdot 10$ (Д)
17	BaO (т) $+ Mg$ (ж) $\rightleftarrows MgO$ (т) $+ Ba$ (г)	$4{,}4 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3 \cdot 10$
18	BaO (т) $+ Mg$ (г) $\rightleftarrows MgO$ (т) $+ Ba$ (г)	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$	6 (К); $1{,}1 \cdot 10$ (Д)
19	BaO (т) $+ Ni$ (т) $\rightleftarrows NiO$ (т) $+ Ba$ (г)	$1{,}26 \cdot 10^{-16}$	10^{-13}
20	BaO (т) $+ Ni$ (г) $\rightleftarrows NiO$ (т) $+ Ba$ (г)	$1{,}26 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-16}$ (К)
21	$2BaO$ (т) $+ Th$ (т) $\rightleftarrows ThO_2$ (т) $+ 2Ba$ (г)	$3{,}7 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{2}$
22	$2BaO$ (т) $+ Th$ (г) $\rightleftarrows ThO_2$ (т) $+ 2Ba$ (г)	$4 \cdot 10^{22}$	$2 \cdot 10^{6}$ (Д)
23	$4BaO$ (т) $+ W$ (т) $\rightleftarrows BaWO_4$ (т) $+ 3Ba$ (г)	$4 \cdot 10^{-29}$	$2 \cdot 10^{-7}$
24	$4BaO$ (т) $+ W$ (г) $\rightleftarrows BaWO_4$ (т) $+ 3Ba$ (г)	2,2	$1 \cdot 10^{-6}$ (К); $4 \cdot 10^{-6}$ (Д)
25	$6BaO$ (т) $+ W$ (т) $\rightleftarrows Ba_3WO_6$ (т) $+ 3Ba$ (г)	$1 \cdot 10^{-29}$	$1 \cdot 10^{-7}$
26	$6BaO$ (т) $+ W$ (г) $\rightleftarrows Ba_3WO_6$ (т) $+ 3Ba$ (г)	$5{,}3 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-7}$ (К)
27	$2BaO$ (т) $+ Zr$ (т) $\rightleftarrows ZrO_2$ (т) $+ 2Ba$ (г)	$5{,}9 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-1}$
28	$2BaO$ (т) $+ Zr$ (г) $\rightleftarrows ZrO_2$ (т) $+ 2Ba$ (г)	$2 \cdot 10^{4}$	$1 \cdot 10^{-2}$
29	$3BaO$ (т) $+ Si$ (т) $\rightleftarrows BaSiO_3$ (т) $+ 2Ba$ (г)	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-2}$
30	$3BaO$ (т) $+ Si$ (г) $\rightleftarrows BaSiO_3$ (т) $+ 2Ba$ (г)	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$
31	$2BaO$ (т) $+ Si$ (т) $\rightleftarrows SiO_2$ (т) $+ 2Ba$ (г)	$3{,}16 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-5}$
32	$2BaO$ (т) $+ Si$ (г) $\rightleftarrows SiO_2$ (т) $+ 2Ba$ (г)	$1{,}25 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-6}$
33	$4BaO$ (т) $+ Si$ (т) $\rightleftarrows Ba_2SiO_4$ (т) $+ 2Ba$ (г)	$8 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-3}$
34	$4BaO$ (т) $+ Si$ (г) $\rightleftarrows Ba_2SiO_4$ (т) $+ 2Ba$ (г)	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$

К реальным катодам результаты приведенных выше расчетов следует именять с определенной осторожностью, так как, во-первых, условия атоде не являются равновесными и, во-вторых, на величину выхода ба-я будет оказывать влияние характер реального контакта между зер-

* Символы (К) и (Д) обозначают, что упругость паров газообразного активатора , Be, C, Ca, La, Li и т. д.) подсчитана по данным Кубашевского [5] и Дэшмана соответственно.

нами BaO и активатора, поэтому данные подобных расчетов имеют в основном сравнительный характер.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодарность Н. Д. Моргулису за предложенную тему и повседневное руководство.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Герман Г., Вагенер С., Оксидный катод.— ГИТТЛ, М.— Л., 1949
2. Эпштейн П. С., Курс термодинамики.— ГИТТЛ, М.— Л., 1948.
3. White A. H., J. Appl. Phys., 20, 856 (1949).
4. Латимер В., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах.— ИЛ, М., 1954.
5. Кубашевский О., Эванс Э., Термохимия в металлургии.— ИЛ, 1954
6. Термические константы неорганических веществ. Под ред. А. Ф. Капустинского и Э. В. Брицке.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1949.
7. Rittner E. S., Philips Res. Rep., 8, 184 (1953).
8. Latimer W. M., J. Am. Chem. Soc., 43, 818 (1921).
9. Августиник А. И., Мчедлов-Петросян О. П., ЖПХ, 20, 584 (1947).
10. Hughes R. C., Coppola P. P., Evans H. T., J. Appl. Phys., 23, 63 (1952).
11. Веннер Р., Термохимические расчеты.—ИЛ, М., 1950.
12. Дэшман С., Научные основы вакуумной техники.— ИЛ, М., 1950.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Ю. Г. ПТУШИНСКИЙ

ССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАПОРНОГО СЛОЯ ОКСИДНОГО КАТОДА МЕТОДОМ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

(*Краткое содержание доклада* *)

Методом меченых атомов изучалась динамика роста толщины проме-уточного слоя Ba_3WO_6, возникающего на контакте между покрытием ксидного катода и керном из сплава Ni-W. Показано, что рост толщины ого слоя, т. е. и поступление W-активатора из керна, прекращается сле первых 100—150 час работы катода. Концентрация избыточного рия, выделившегося в процессе реакции между BaO и W при нормальной бочей $t = 800°$, остается достаточной для нормальной работы катода течение ~10 000 час, чем и объясняется большой срок службы таких тодов. Примесь W в оксидном покрытии при 1000° за 200 час работы мигрирует на расстояния $\geqslant 5\ \mu$. Промежуточный слой Ba_3WO_6 оказы-ет значительное тормозящее действие на диффузию примеси Co из керна оксидное покрытие.

Институт физики
Академии наук УССР

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Ю. Г. ПТУШИНСКОГО

Л. Н. Добрецов.— По ряду расчетов W не может восстанавливать BaO. Ка-е вольфраматы учитывались в работе? Известна ли автору работа Ритнера, где роль льфрама оценивается иначе?

Ю. Г. Птушинский.— Из некоторых иностранных сообщений известно, промежуточный слой состоит из Ba_3WO_6. Известно также рентгеноструктурное следование Стюарда, подтверждающее это. Наблюдаемый нами рост толщины проме-точного слоя в рабочих условиях после активации катода, при которой происходит пример по масс-спектрометрическим данным Г. Я. Пикуса) полное разложение бонатов, свидетельствует в пользу возможной реакции между BaO и W.

Л. Н. Добрецов.— Почему нельзя считать, что первоначально образуется динение с более низким содержанием вольфрама?

Ю. Г. Птушинский.— Это не вытекает из имеющихся в литературе данных.

Вопрос. — У нас измерялось сопротивление промежуточного слоя. С тече-ем времени оно несколько изменялось.

Ю. Г. Птушинский.— Величина сопротивления может изменяться не лько из-за изменения толщины слоя, но и из-за изменения его удельной проводи-сти.

* Подробная статья опубликована в ЖТФ, 26, 232 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. Г. БОЛЬШОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРОННОЙ И ВТОРИЧНО-ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИЙ МЕДИ И ГЕРМАНИЯ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ИЗ ТВЕРДОГО В ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

Измерение работы выхода различных кристаллографических граней показывает, что она различна для разных граней, причем для вольфрама например, разность работ выхода этих граней может достичь, по последним данным, величины порядка 1 V. Это различие обусловлено неодинаковым расположением атомов на поверхности этих граней. Естественно было ожидать, что при разрушении кристаллической решетки вещества при плавлении произойдет резкое изменение расположения атомов на поверхности эмиттера и это приведет к изменению работы выхода, а это в свою очередь проявится в скачкообразном изменении термоэлектронной эмиссии в точке плавления. Действительно, в работах [1, 2] сообщалось о таком изменении эмиссии при переходе металлов из одного агрегатного состояния в другое. Однако данные исследований различных авторов для одних и тех же объектов резко противоречивы.

Влияние агрегатного состояния на вторично-электронную эмиссию изучалось рядом авторов [3, 4]. В результате исследований, проведенных на Sn, Pb и Bi, П. М. Морозов установил, что коэффициент вторично-электронной эмиссии при плавлении этих веществ меняется скачком. В более поздних опытах Бруфи [4], проведенных с Bi, Pb, Hg и Ga, не было найдено существенной разницы между коэффициентами вторичной эмиссии для твердого и жидкого состояний. Таким образом, и здесь имеется противоречие между данными различных авторов для одних и тех же веществ. Поэтому мы считали интересным повторить опыты по исследованию термоэлектронной и вторично-электронной эмиссии веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях, в лучших вакуумных условиях, используя для этого более чистые вещества.

Выбор объектов исследования ограничивается следующими требованиями: во-первых, достаточной малости упругости пара над расплавленным веществом, во-вторых, возможности измерения термоэлектронной эмиссии при температурах около точки плавления, в-третьих, малой растворимости тигельного материала в исследуемом веществе и, в-четвертых, возможности достижения необходимых температур. В качестве одного из исследуемых веществ была взята медь как типичный представитель металлов. У нее при плавлении координационное число не изменяется. В качестве другого объекта исследования был взят германий. Этот объект интересен тем, что у него при плавлении координационное число изменяется в два раза (с 4 в твердом до 8 в жидком состоянии).

Первые опыты были проведены нами с кыштымской электролитической медью, но окончательные измерения производились с медью, в которой содержание основного вещества составляло 99,995 ÷ 99,999%. Образцы германия вырезались из монокристалла N-типа, число носителей тока в котором было порядка 10^{14} см$^{-3}$. Как показало измерение электропроводности образцов, после опытов германий изменил тип проводимости с N на P и число носителей тока в нем не превышало 10^{15} см$^{-3}$. Тигель для

ди штамповали в виде чашечки из молибденовой жести; для ломания тигель изготовлялся из спектрально чистого графита или чи-ого кварца. Температура образцов измерялась термопарой W|Ta, пред-рительно градуировавшейся в вакууме по точкам плавления металлов; авильность ее показаний в опыте контролировалась по точке плавления следуемого вещества.

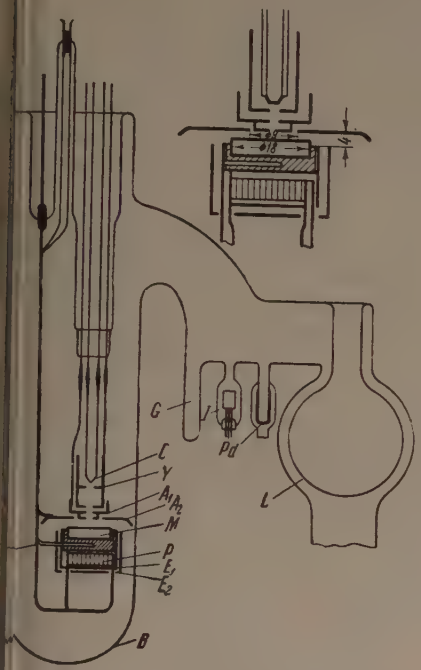


Рис. 1

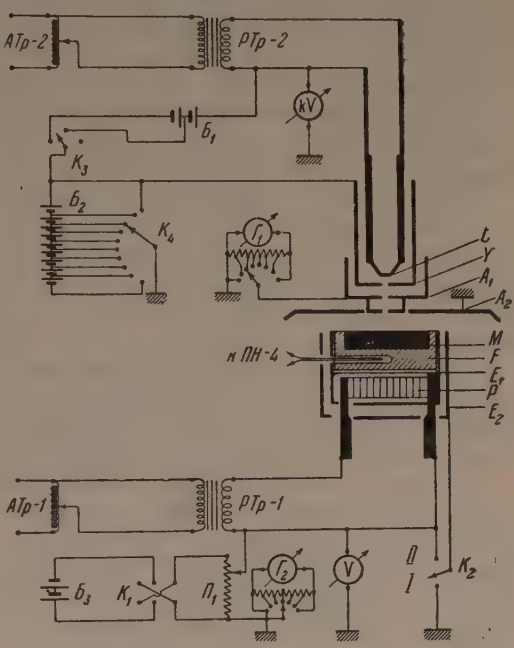


Рис. 2

ис. 1. Схема вакуумного прибора для исследования термо- и вторично-электронной миссий: B — вакуумная колба, G — геттер, Pd — цилиндр из палладия для водорода, — манометрическая лампа, L — ловушка для жидкого азота, M — тигель для ис-следуемого вещества, P — спираль подогревателя, E_1, E_2 — тепловые экраны, A_1, $_2$ — охранный и измерительный электроды, T — термопара, C, Y, A_2 — части элек-ронной пушки. Справа вверху даны основные размеры деталей измерительной части прибора

Рис. 2. Схема измерений

Откачка велась непрерывно в течение недели, причем ловушки были се время заполнены жидким азотом. Устройство вакуумного прибора и змерительной части его изображено на рис. 1. Основными элементами при-ора являются: 1) вакуумная колба B, в которой размещается измерительная часть, 2) геттерная трубка G, 3) палладиевый цилиндр для напуска одорода Pd, 4) манометрическая лампа ЛМ-2 I, 5) ловушки для жидкого азота L. Прибор шлифов не имел. Основными элементами измерительной части являлись: а) тигель с исследуемым веществом M, б) спираль подогре-ателя P, изготовлявшаяся из танталовой жести, в) тепловые экраны E_1, E_2), г) охранный и измерительный электроды (A_1 и A_2), д) термопара T, е) электронная пушка (C, Y, A_2). Существенные размеры деталей ука-аны на рисунке вверху.

Для обеспечения чистоты исследуемых объектов в предварительных перациях по подготовке прибора были использованы все доступные нам овременные методы очистки деталей (промывка и травление в чистых реак-ивах, прогрев токами высокой частоты, при которых детали очищались т большинства загрязняющих металлов и их окислов и частично обезга-кивались еще до монтажа прибора; отжиг в водороде с целью очистки от

окислов; прокалка высокой частотой смонтированной измерительной част прибора перед запайкой в вакуумную колбу).

Особенно большое внимание уделялось очистке тиглей перед закла кой в них исследуемых веществ. Молибденовые тигли очищались от з грязнений сперва электролитическим травлением, потом длительным к пячением в трижды дистиллированной воде и длительной прокалкой т ками высокой частоты в атмосфере водорода и в вакууме при температур выше 2000°. Графитовые тигли после изготовления промывались в пер гнанной соляной кислоте для удаления следов железа, оставшегося посл механической обработки резцом, потом длительным кипячением в трижд дистиллированной воде и многократными прокаливаниями в течение дн токами высокой частоты в вакууме до температур 2500—3000°. Тигель и кварца промывался в плавиковой кислоте, кипятился в трижды дисти лированной воде и прокаливался в вакууме.

После того как прибор припаивался к установке, прозводилась очис ка и обезгаживание прибора путем прогрева в вакууме и в атмосфере в дорода. Последнее производилось в течение 10—15 час (для меди обяз тельно и не обязательно для германия) при температуре образца окол 800°, периодически повышавшейся на короткое время до температур, н сколько меньших точки плавления. При вакууме не хуже 10^{-7} мм рт. с и нагретых деталях распылялся геттер. На третьи сутки, когда вакуу в системе при температуре образца несколько ниже точки плавлени оказывался ниже предела чувствительности вакуумметра, т. е. лучш чем $5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст., начинались измерения по обычной схеме (рис. 2

Вначале много раз при повышении и понижении температуры измер лась электронная эмиссия с вещества в твердом состоянии. После получ ния воспроизводимых данных для твердого состояния температура повышалась выше точки плавления и измерялась термоэлектронная эмиссия с вещества в жидком состоянии. При максимально достижимых в опыте температурах снимались вольтамперные характеристики то-

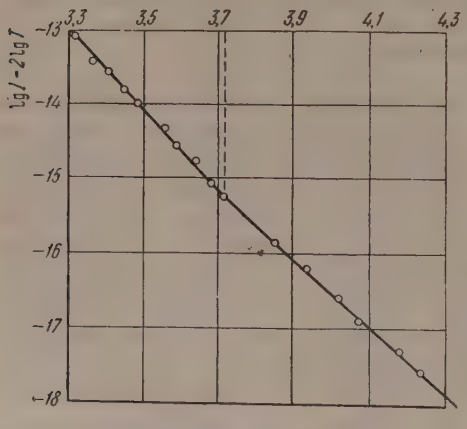


Рис. 3. Зависимость термотока от температуры для образца чистой меди

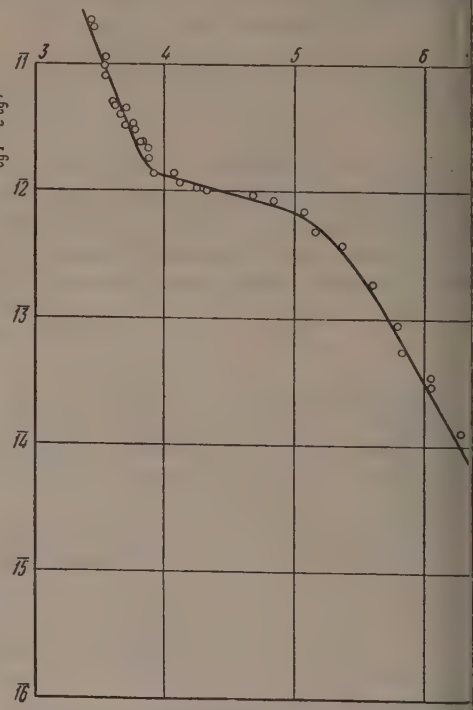


Рис. 4. Зависимость термотока от темпер туры для образца германия

ков с образца, из которых следовало, что в опыте были измерены токи нас щения. Затем вновь повторялись измерения для твердого состояния, дава шие для чистой меди и для германия результаты, хорошо совпадавшие с р

з ультатами, полученными до расплавления металлов. В опытах с кыштымской медью, без отжига ее в водороде, были получены те же результаты, что и у авторов работ [1, 2], а именно — термоэлектронная эмиссия в точке плавления обнаруживала скачок. Величина скачка тока (как и у Амайзер), а иногда и знак его зависели от числа плавлений. Применение отжига меди в водороде значительно уменьшало величину этого скачка, но воспроизводимых данных для кыштымской меди получить не удавалось.

График температурной зависимости термотока с чистой меди представлен на рис. 3. График этой зависимости для германия представлен на рис. 4.

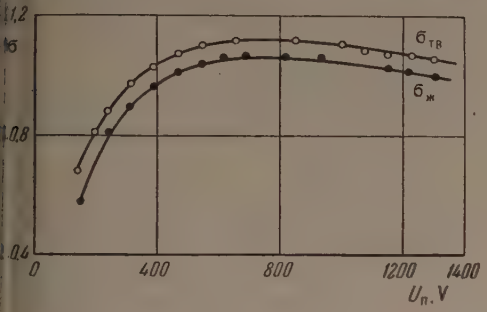


Рис. 5

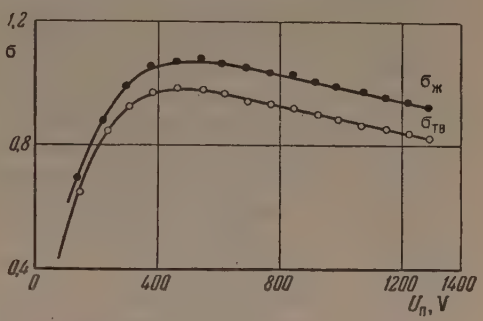


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость вторично-электронной эмиссии от энергии первичных электронов для образцов чистой меди в твердом и жидком состояниях

Рис. 6. То же, что на рис. 5, но для германия

Термоэлектронная эмиссия меди и германия, как видно из графиков рис. 3 и 4, не обнаруживает в точке плавления скачка, и лишь наклон температурной зависимости эмиссии в этой точке изменяется. Из рис. 4 видно, что у германия участок графика, соответствующий эмиссии в твердом состоянии, является нелинейным.

Кривые зависимости $\sigma = f(U_п)$ для твердых и жидких меди и германия представлены на рис. 5 и 6. Из рисунков видно, что коэффициент вторично-электронной эмиссии у обоих веществ при плавлении вещества изменяется, как это было обнаружено П. М. Морозовым [3], скачком. У меди он уменьшается на 5—6%, а у германия увеличивается на $10 \div 9\%$. Величина скачка $\Delta\sigma$ при $U_п > 100$ не зависела от энергии первичных электронов.

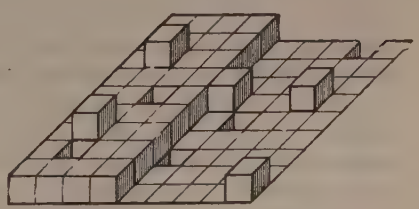


Рис. 7. Схематическое изображение двух верхних слоев металла на упорядоченной грани кристалла, в которых в результате нагревания кристалла до температуры, близкой к точке плавления, часть атомов покинула узлы решетки и оставила их пустыми, перейдя на поверхность грани

Отметим, что в условиях наших измерений вторично-электронной эмиссии имеется контроль неизменности состояния поверхности при плавлении по отсутствию скачка термоэлектронной эмиссии. Таким образом, можно сделать вывод о том, что изменение дальнего порядка при плавлении, хотя и мало, но влияет на величину вторично-электронной эмиссии германия и меди.

Отсутствие при плавлении скачка тока термоэмиссии казалось сначала несколько неожиданным. Однако ему можно дать естественное, как нам кажется, объяснение [5]. Расположение атомов в двух поверхностных слоях металла не остается неизменным и упорядоченным при повышении

температуры, в особенности при температурах, не очень далеких от точки плавления. Часть атомов, образующих упорядоченную грань кристалла, может покинуть узлы решетки или перейти в положение над этой гранью, оставляя в ней пустые узлы, как это схематически изображено на рис. 7. Естественно полагать, что повышение температуры кристалла приводит к постепенному повышению степени беспорядка в расположении поверхностных атомов. Возможно, что эта степень беспорядка при температурах, близких к точке плавления, делается столь большой, что структура поверхностных слоев и расположение атомов в них не претерпят изменения при разрушении дальнего порядка в объеме кристалла, т. е. при его плавлении.

Состояние	A, А см$^{-2}$ град$^{-2}$	φ^*_0, V	$\varphi\, t_{пл}$, V	α, V град$^{-1}$
Твердое	64	4,5	4,6	$5 \cdot 10^{-5}$
Жидкое	$3{,}5 \cdot 10^4$	5,3	4,6	$-6 \cdot 10^{-4}$

Если принять это объяснение, то из него вытекают два интересных следствия.

Во-первых, оно указывает на одну из причин изменения работы выхода данной грани кристалла с температурой, не учитывавшуюся, насколько нам известно, до сих пор в теориях изменения работы выхода с температурой. Этой причиной является изменение строения поверхности грани кристалла за счет роста в ней степени беспорядка с повышением температуры. Вероятно, эта причина играет существенную роль при температурах твердого тела, близких к точке плавления.

Во-вторых, изменение объемной структуры кристалла при плавлении (при неизменности, согласно нашему объяснению, структуры поверхности) не изменяет работу выхода. Это обстоятельство говорит о том, что работа выхода не зависит от объемной структуры кристалла и определяется только строением его поверхностных слоев, вопреки встречающимся утверждениям (например [6] о зависимости $\varphi(T)$ и от объемной структуры кристалла).

Воспользовавшись данными измерений термоэлектронного тока и уравнением

$$j = A_0 (1 - \bar{R})\, T^2 e^{-e\varphi(T)/kT}, \qquad (1)$$

можно вычислить работу выхода меди и германия в условиях наших опытов («метод полного тока»). При вычислении мы будем полагать, что $(1-\bar{R}) = 1$ (если принять для $(1-\bar{R})$ другое значение, не очень сильно отличающееся от единицы, то значение $\varphi(T)$ не изменится существенно; например при $(1-\bar{R}) = 0{,}7$ оно уменьшится примерно на 0,03 V при $T = 1273°$K). Значение работы выхода для меди получится близким приведенному в таблице.

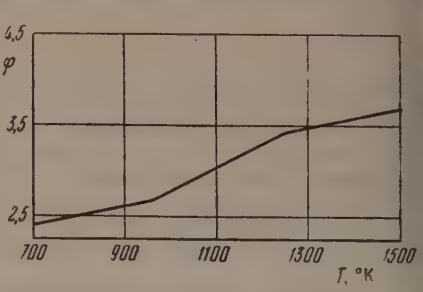


Рис. 8. Зависимость вторично-электронной эмиссии от температуры для образца германия

Полученные для германия значения истинной работы выхода, определяемой из (1), представлены на рис. 8. Из рисунка видно, что работа выхода германия в твердом состоянии при изменении температуры от 400 до 959° плавно меняется от 2,4 до 3,5 V.

Обращает внимание большое расхождение между нашими значениями работы выхода германия и значениями, опубликованными в литературе [7, 8]. По данным [7], работа выхода германия в указанном интервале

* φ_0 — эффективная работа выхода, определенная из наклона прямой Ричардсона.

температур не меняется с изменением T. По данным разных авторов, ее значение колеблется в интервале 4 ÷ 4,8 V, однако все авторы подчеркивают, что полученные ими данные не являются характерными для чистого вещества (например в опытах Шульмана и Писаревского [8] естественная проводимость начинается при температуре выше 400°) и получены при определенных вакуумных условиях.

Как известно, работа выхода примесных полупроводников зависит от температуры вследствие температурной зависимости положения уровня электрохимического потенциала. В наших образцах число носителей тока после опыта не превышало 10^{15} см$^{-3}$, а до опыта было и того меньше. При такой концентрации носителей тока в германии он является естественным полупроводником уже при комнатной температуре и уровень электрохимического потенциала у него при всех более высоких температурах будет находиться посредине запрещенной зоны. Следовательно, наблюдаемая нами температурная зависимость работы выхода обусловлена изменением сродства германия к электрону и может быть объяснена либо перестройкой структуры поверхности, либо влиянием каких-то загрязнений. Причину последних можно было бы искать либо в адсорбции на поверхности исследуемого вещества остаточных газов, либо в загрязнениях германия материалом тигля.

Измерения термоэмиссии с германия в вакууме от 10^{-5} до вакуума лучшего, чем $5 \cdot 10^{-8}$ ммрт. ст., и измерения термоэмиссии в атмосфере чистого проточного водорода при тех же давлениях не обнаружили заметного различия кривых $i(T)$. Поэтому можно полагать, что адсорбция остаточных газов не играла существенной роли в наших опытах. Загрязнение германия тигельным материалом, которое может появиться при многократных плавлениях вещества, представляется также маловероятным, так как термоэмиссия с образцов, исследовавшихся в графитовом и кварцевом тиглях, оказалась совпадающей в пределах погрешности опытов. Кроме того, измерение электропроводности образцов германия после опыта, как уже выше указывалось, показало, что число носителей тока в них было не более 10^{15} см$^{-3}$.

Различие в величине работ выхода, определенных методом контактной разности потенциалов и по току эмиссии, могло возникнуть из-за неправильного учета коэффициента отражения при использовании метода «полного тока». В методе же контактной разности потенциалов величина R не играет роли. Легко убедиться, что если $(1-\bar{R})<1$, то это уменьшит значение работы выхода, определенное по методу «полного тока».

Хотя измерения электропроводности образца и показали, что концентрация примесей в объеме достаточно мала, может возникнуть подозрение, что их концентрация на поверхности больше, чем в объеме вследствие обогащения (по Гиббсу) поверхностного слоя образца растворенными в объеме примесями, если эти примеси понижают поверхностное натяжение. Но, во-первых, если бы при указанной выше чистоте веществ все примеси, имевшиеся в исходном материале, собрались на поверхности, то и в этом случае покрытие ими было бы меньше моноатомного слоя; во-вторых, те примеси, которые могут концентрироваться у поверхности, будут интенсивнее испаряться по сравнению с основным веществом, так как их повышенная концентрация в приповерхностном слое обусловлена более слабой связью с решеткой атомов примеси по сравнению со связью с ней атомов основного вещества. Если же учесть еще, что большинство растворимых в германии веществ имеет очень малые коэффициенты диффузии, то их повышенная испаряемость должна приводить к очистке поверхности по сравнению с их содержанием в объеме. Кроме того, если предполагать возможность загрязнения исследуемой поверхности примесями в нашей работе, то тем более такое предположение должно возникнуть по отношению ко всем другим работам по определению φ.

Проведенное нами рассмотрение основных причин, которые могли б в условиях нашего опыта существенно исказить найденное значение ра боты выхода, не позволило объяснить большого расхождения приведен ных нами значений и значений, опубликованных в литературе.

Ленинградский
физико-технический институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Ameiser I., ZS. f. Phys., 69, 111 (1931).
2. Goetz A., ZS. f. Phys., 43, 531 (1927).
3. Морозов П. М., ЖЭТФ, 11, 410 (1941).
4. Brophy I. I., Phys. Rev., 83, 534 (1951).
5. Большов В. Г., Добрецов Л. Н., ДАН СССР, 97, 193 (1954).
6. Херинг К., Никольс М., Термоэлектронная эмиссия, гл. 4.— ИЛ, М., 195
7. Smith A. H., Phys. Rev., 75, 953 (1949).
8. Шульман А. Р., Писаревский А. Н., ЖТФ, 25, 1547 (1955).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ В. Г. БОЛЬШОВА

Н. Д. Моргулис и П. Г. Борзяк.— Как понимать существенное ра личие между значениями работы выхода германия, полученными Вами, и данными, пр веденными в других работах?

В. Г. Большов.— Мы проводили опыты в более чистых условиях. Концен трация носителей тока была равна 10^{15} см$^{-3}$.

П. Г. Борзяк.— Проводились ли Вами контрольные опыты по определени работы выхода германия другим методом?

В. Г. Большов.— В нашем приборе это сделать трудно.

К. Б. Толпыго.— Как Вы объясняете изменение работы выхода германи на величину, бо́льшую, чем ширина запретной зоны?

В. Г. Большов.— Мы работали в такой области, где уровень химическо потенциала должен быть по середине запрещенной зоны. Изменение работы выход возможно, объясняется тем, что происходит изменение сродства вещества.

Н. Д. Моргулис.— Какова упругость паров в точках плавления Cu и G

В. Г. Большов.— У меди $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст., у германия $\sim 10^{-9}$ мм рт. с

П. Г. Борзяк.— Зависит ли величина работы выхода германия от вакуу ных условий, т. е. от чистоты образца?

В. Г. Большов.— Перед измерениями всегда производилось обезгаживани адсорбция же азота, водорода и даже кислорода при применявшихся нами темпер турах не должна существенным образом влиять на результаты.

Л. Н. Добрецов.— Задачей доложенной работы являлось определение р боты выхода в точке плавления. Данные для германия кажутся странными, но гарантируем верность измерений. Просьба к присутствующим указать на возможн ошибки.

Н. Д. Моргулис.— Для этого необходимо детально ознакомиться с метод кой эксперимента. Необходимо было бы проверить величину работы выхода Ge методу контактной разности потенциалов.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Д. В. ЗЕРНОВ

АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ И АВТОКАТОДЫ

(*Краткое содержание доклада**)

В докладе рассмотрены основные этапы развития работ в области теоретического и экспериментального изучения автоэлектронной эмиссии металлов и полупроводников. Отмечено, что экспериментальные работы в данном направлении, в отличие от работ по термо-, фото- и вторичноэлектронной эмиссиям, долгое время ставили своей задачей лишь проверку выводов теории и не преследовали практических целей. Вопрос об использовании автоэлектронной эмиссии в технических электронных приборах до сих пор не находил положительного решения, так как автоэлектронные катоды отличались нестабильностью, плохой воспроизводимостью и малым сроком службы.

В докладе освещены новые результаты, полученные в последние годы, в направлении теоретического и экспериментального изучения термоавтоэлектронной эмиссии (т. е. автоэлектронной эмиссии при произвольной температуре катода), а также в области исследований автоэлектронной эмиссии при больших плотностях тока. Этими исследованиями было установлено соответствие между экспериментом и выводами квантово-механической теории автоэлектронной эмиссии в широком интервале температур (0 ÷ 2000° K) и плотностей тока (от единиц ампер на 1 см² до $4 \cdot 10^7$ А см$^{-2}$).

Изложены основные выводы недавно опубликованной Стреттоном теории автоэлектронной эмиссии полупроводников и приведены некоторые результаты немногочисленных экспериментальных работ в этой области.

В заключение рассмотрен вопрос о возможности создания стабильных, долговечных и воспроизводимых автоэлектронных катодов и обсуждены перспективы их использования в технических электронных приборах. Указаны потенциальные преимущества автоэлектронного катода по сравнению с термоэлектронным, равно как и недостатки, препятствующие внедрению этого катода в технические электронные приборы в настоящее время. Намечены некоторые возможные пути устранения этих недостатков.

В итоге рассмотрения всей проблемы в целом показано, что ее современное состояние характеризуется: а) завершенной в общих чертах квантово-механической теорией автоэлектронной эмиссии чистых металлов, получившей вполне удовлетворительное экспериментальное подтверждение; б) значительно продвинутой теорией автоэлектронной эмиссии полупроводников при совершенно недостаточном развитии экспериментальных работ в этом направлении; в) существенным прогрессом в методах получения долговечных и относительно стабильных автоэлектронных катодов, что делает реальной в более или менее близком будущем возможность их использования в некоторых технических электронных приборах.

Институт радиотехники и электроники
Академии наук СССР

---

* Полностью доклад опубликован в журнале «Радиотехника и электроника» 1, 5 (1956).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Д. В. ЗЕРНОВА

Г. В. Спивак.— Что вы можете сказать об автоэмиссии металло-пленочных катодов?

Д. В. Зернов.— Автокатод с адсорбированной пленкой, по-моему, не перспективен из-за миграции атомов в пленке и возможности сбивания их с поверхности бомбардировкой, что должно привести к нестабильности таких катодов.

Г. В. Спивак.— В каких направлениях изыскивались материалы, стабильные при работе автоэмиттеров?

Д. В. Зернов.— Имеется ряд материалов, мало подверженных катодному распылению. Очистка таких материалов производится комбинацией прогрева с промывкой некоторыми газами.

Л. Н. Добрецов.— Не слишком ли Вы оптимистично оцениваете результаты теории? Ведь она создана только в первом приближении.

Д. В. Зернов.— Задача вполне хорошо решена для металлов. Нигде нет такого хорошего согласия теории с экспериментом.

С. И. Пекар.— Учитывается ли сильно развитый рельеф у поверхности при сравнении теории с экспериментом?

Д. В. Зернов.— У поверхности катода поле рассчитывалось по геометрии катода — гиперболоид вращения. Неоднородности поверхности не учитывались ни Хефером, ни Дайком.

С. И. Пекар.— У автоэмиттеров имеется анизотропия работы выхода. Поэтому сглаживание острия при оплавлении не снимает вопроса об анизотропии. Возможно, что мы здесь имеем дело со средним значением работы выхода, поэтому и получается такое совпадение теории и эксперимента.

И. Л. Сокольская.— Наши опыты с монокристаллическим острием показали, что неоднородности не наблюдаются.

П. В. Тимофеев.— Чем обусловлен, по Вашему мнению, резкий изгиб теоретической кривой автоэмиссии из полупроводников при наличии поверхностных уровней?

Д. В. Зернов.— Поверхностные уровни экранируют внешнее поле. Когда эти уровни заполняются, получается случай, рассмотренный Н. Д. Моргулисом, т. е. внешнее поле проникает в полупроводник.

П. В. Тимофеев.— Почему Вы отрицаете целесообразность применения сложных катодов, ведь работа таких катодов описана?

Д. В. Зернов.— Сложные катоды будут нестабильны во времени.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. П. КОМАР и Ю. Н. ТАЛАНИН

ОПЫТЫ С ЭЛЕКТРОННЫМ И ИОННЫМ ПРОЕКТОРОМ

Для работ с электронным проектором, выполненных за последнее время как у нас [1—5], так и за границей [5,6], характерно стремление получить наиболее высокий вакуум. Достигается это либо путем применения отпаянных проекторов с тем или иным геттером (чаще всего распыленным танталом), либо при помощи откачивающего действия ионизационного манометра [8]. Полученный вакуум составляет при этом около 10^{-11} мм рт. ст.

В работах, касающихся, например, проверки законов автоэлектронной эмиссии [3], определения работы выхода у чистых металлов [2, 4, 7], изучения процессов адсорбции какого-либо определенного вещества [5, 6], а также в других работах подобное стремление является вполне оправданным. Однако в ряде случаев при работе с электронным проектором вполне возможно ограничиться вакуумом $10^{-7} \div 10^{-8}$ мм рт. ст., получаемым значительно проще и быстрее, например при непрерывной откачке паромасляным диффузионным насосом. В условиях такого относительно плохого вакуума с успехом можно изучать:

1) процесс рекристаллизации поликристаллического острия, приводящий к образованию монокристалла;

2) влияние на форму монокристалла различных загрязнений и режимов тепловой обработки при наличии сильного электрического поля и без него;

3) причины возникновения изображений «отдельных молекул» и т. д.

При непрерывной откачке расширяются возможности для исследования адсорбции различных газообразных веществ благодаря легкости замены одного газа другим. Электронный проектор при помощи напускания водорода легко может быть превращен в ионный.

Полученные в условиях недостаточно хорошего вакуума картины на экране проектора иногда весьма сложны, но очень часто именно они и представляют значительный интерес с точки зрения кристаллографии или физической химии поверхностных явлений.

В настоящей статье приводятся некоторые результаты, полученные при работе с электронным проектором с вольфрамовым острием в условиях относительно плохого вакуума, при непрерывной откачке прибора при помощи двух соединенных последовательно паромасляных диффузионных насосов ЦВЛ-100. Пары масла вымораживались при этом двумя ловушками с жидким азотом, соединенными также последовательно. Полученный вакуум составлял 10^{-7}—10^{-8} мм рт. ст.

Как известно, наиболее часто наблюдаемые в электронном проекторе картины вольфрамового острия (рис. 1, см. вклейку III) соответствуют монокристаллу, ограниченному с одной стороны более или менее полусферической поверхностью, с гранями на ней в виде плоских срезов. Острие такой формы получается в результате длительного прогрева без электрического поля при температуре 2500—2700°. Его обычно называют «сглаженным», или «округленным».

Наблюдаемая в проекторе в наших условиях картина от сглаженного, округленного острия (рис. 1, *б*) отличается от картины (рис. 1, *а*), получен-

ной [6] в условиях вакуума 10^{-10}—10^{11} мм рт. ст., тем, что она менее стабильна, границы ее более размыты, размеры граней (011) и (001) уменьшены, тогда как у граней (112) они увеличены. Характер изображения в целом в обоих случаях одинаков, что свидетельствует об одинаковой ориентации кристалла на кончике острия.

Форма кристалла имеет, повидимому, сходство с формами, наблюдаемыми в начальной стадии при огранке шаров, вышлифованных из некоторых монокристаллов [9, 10], когда на сферической поверхности появляются плоские площадки, разрастающиеся с течением времени. Микроскопические наблюдения при этом показывают, что области между площадками шероховаты. Шероховатость обусловлена мелкими ступеньками образовавшихся граней. Форма эта не является равновесной, т. е. она не обладает минимумом свободной поверхностной энергии в парах, насыщающих пространство над кристаллом.

Имеющее подобную же форму округленное острие является, таким образом, гладким относительно. Мелкоступенчатая шероховатость областей между гранями и является причиной равномерного свечения изображения на экране проектора.

Иногда вместо картины от округленного острия можно наблюдать картину другого вида (рис. 2). Острие, дающее такое изображение, известно как «ребристое» или «загрязненное углеродом». В наших условиях изображение острия такой формы наблюдалось особенно часто. Получаемая при этом на экране картина очень устойчива и не изменяется даже при высокотемпературных нагревах острия. Она является отображением облика монокристалла. Светлые места на фотографии обусловлены в основном выступами на поверхности острия. Темным же областям на ней соответствуют плоские площадки на поверхности. О том, что светлые или темные области не связаны с адсорбцией электроположительных или электроотрицательных загрязнений, свидетельствуют изображения того же острия, полученные в ионном проекторе (рис. 3). Если бы получаемая в электронном проекторе картина была связана с адсорбцией загрязнений, изменяющих работу выхода, то изображение того же острия в ионном проекторе было бы негативным изображением того, что мы видели в электронном проекторе, так как в электронном проекторе эмиссия максимальна с мест с малой работой выхода, а в ионном проекторе с тех же мест эмиссия ионов минимальна [11].

Анализ фотографий, полученных в электронном и ионном проекторах, позволил нам представить наблюдаемую форму монокристалла вольфрама в виде модели (рис. 4), на которой показано как положение некоторых наиболее важных граней, так и расположение на них поверхностных атомов. Данная модель представляет собой весьма грубое соответствие действительности, поскольку на ней не выдержано соотношение между размерами отдельных граней, не показана ступенчатость некоторых из них и т. д. Тем не менее она позволяет нагляднее представить часто наблюдаемую форму кристалла и в какой-то мере помогает в расшифровке картин, наблюдаемых в электронном и ионном проекторах.

Изучение формы «ребристого» острия привело нас к убеждению, что в данном случае мы имеем дело с формой монокристалла, наиболее часто встречающейся при кристаллизации вольфрама в обычных условиях. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные по выращиванию монокристаллов вольфрама из газообразной фазы (рис. 5) [12], наблюдения формы кристалликов в порошке вольфрама в электронном микроскопе [13] и опыты Странского и Хонигмана [14] по изучению роста монокристалла уротропина (молекулярная объемно-центрированная кубическая решетка).

Указанная форма является, повидимому, в то же время и формой, наиболее близкой к равновесной, которая, как известно, характеризуется минимумом свободной поверхностной энергии.

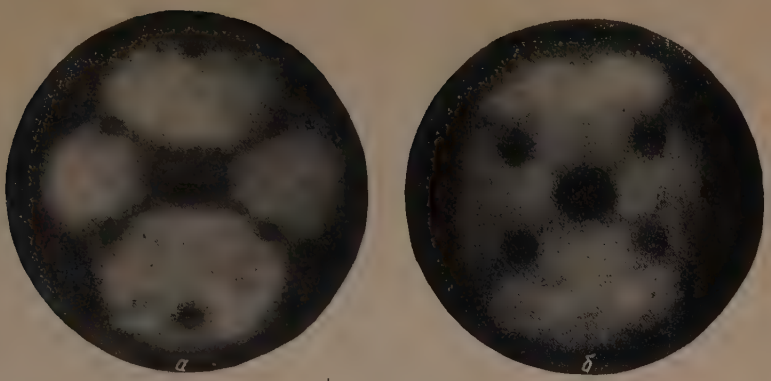


Рис. 1. Полученное в электронном проекторе изображение «сглаженного» вольфрамового острия: *а* — при вакууме 10^{-11} мм рт. ст. (по данным [6]); *б* — при вакууме 10^{-7} мм рт. ст. (по нашим данным)

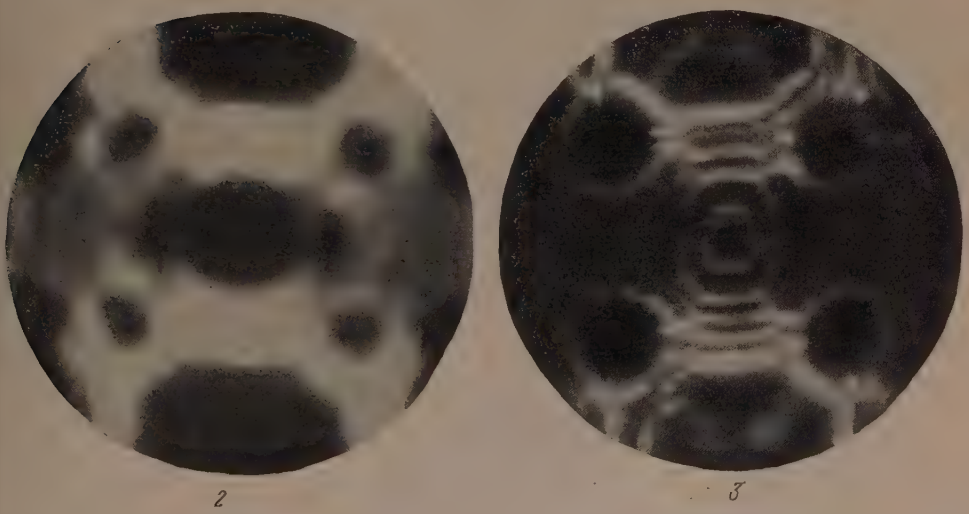


Рис. 2. Полученное в электронном проекторе изображение «ребристого» монокристаллического острия

Рис. 3. Изображение того же острия, что на рис. 2, но полученное в ионном проекторе

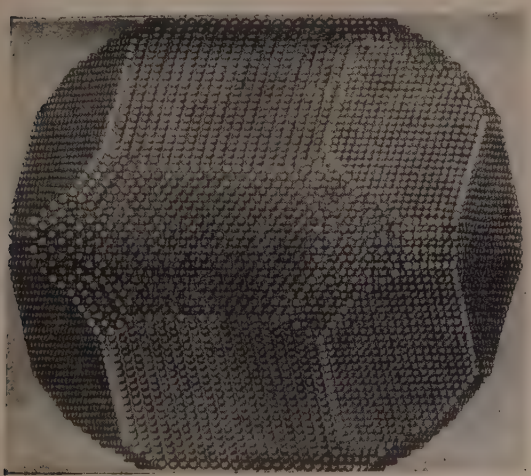


Рис. 4. Модель «ребристого» монокристалла вольфрама

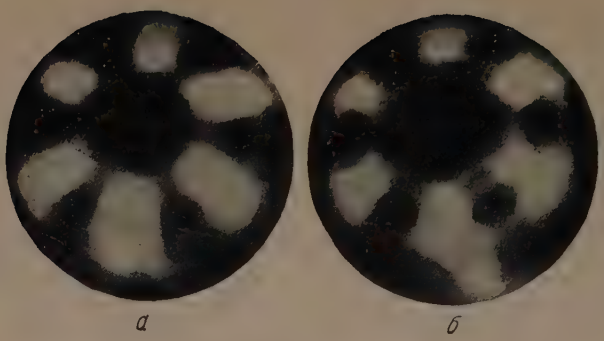


Рис. 6. Образование формы острия, соответствующей гексагональной структуре при подогревании острия до 700—800° (карбид вольфрама на вольфраме)

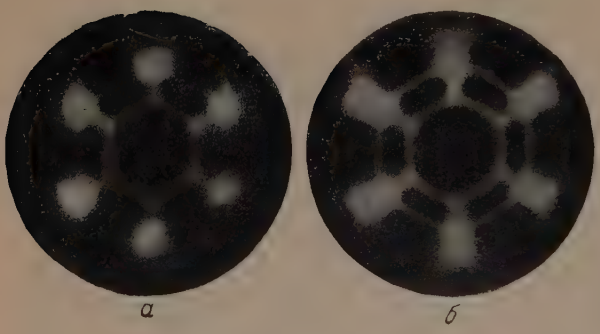


Рис. 7. То же, что на рис. 6, но для молибденового острия (карбид молибдена на молибдене)

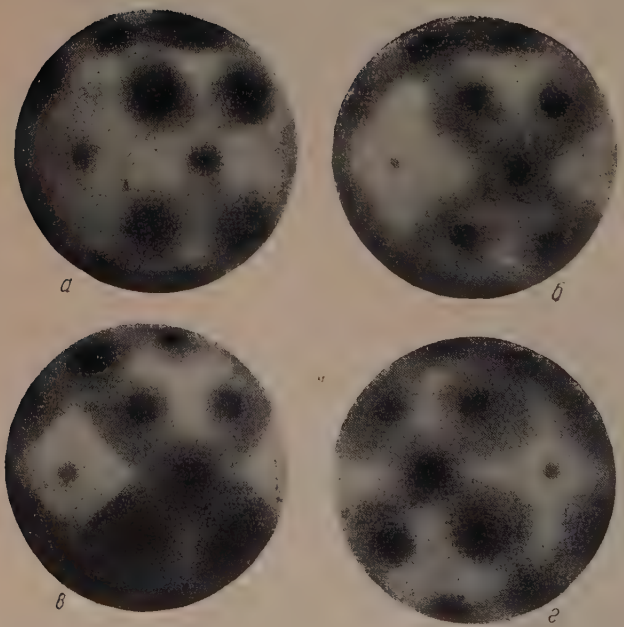


Рис. 9. Подвижная пленка в районе четверной оси: $а$ — $t = 0°$; $б$, $в$, $г$ — $t \approx 600°$

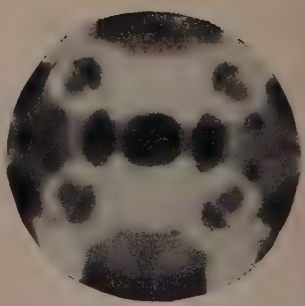


Рис. 10. Подвижная пленка в районе тройной оси ($t \approx 600°$)

В теории Странского [15], связывающей наличие тех или иных граней на равновесной форме непосредственно со структурой решетки и радиусом действия сил между составляющими ее частицами, показано, что для веществ, кристаллизующихся в объемно-центрированной решетке (если действующие между частицами силы связи обратно пропорциональны шестой степени расстояния между ними, что справедливо как для металлических решеток, так и для молекулярных со связями Ван-дер-Ваальса), равновесной формой является ромбододекаэдр, углы и ребра которого срезаны гранями куба (001), октаэдра (111) и тетрагонтриоктаэдра (112), т. е. многогранник с теми же самыми гранями, которые наблюдаются на «ребристом» острие.

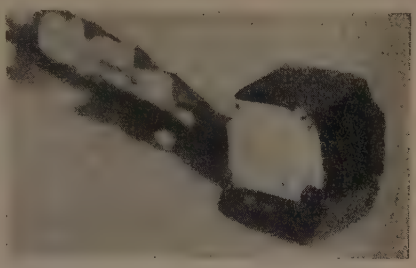


Рис. 5. Форма монокристалла вольфрама, выращенного из газообразной фазы (по данным [12])

У «ребристого» острия, правда, чрезмерно развиты грани куба (001), по сравнению с гранями ромбододекаэдра (011), что связано, повидимому, со специфичностью условий, в которых протекает его формирование (влияние ножки, малые размеры, возможные загрязнения и т. д.).

Форму кристалла вольфрама, близкую к равновесной, почти никогда не наблюдают, если тепловая обработка вольфрамового острия производится в условиях очень хорошего вакуума. Ее невозможно получить также испарением вольфрама на вольфрам, так как при этом невозможно достичь равномерного распределения пересыщенных паров вольфрама у поверхности острия.

Однако очень часто и сравнительно легко хорошо ограненная форма получается в том случае, когда острие загрязнено углеродом [6]. Легкость появления этой формы в наших условиях свидетельствует о том, что острие у нас также было загрязнено углеродом. Источником углерода могли явиться пары масла и более летучие продукты его разложения. В данном случае углерод, присутствуя на поверхности кристалла и не изменяя структуры самого вольфрама, способствовал, повидимому, изменению его формы, приближая ее к равновесной.

Изменение формы кристалла в электронном проекторе обусловлено частично испарением и главным образом миграцией поверхностных атомов кристалла. В первую очередь это касается наиболее слабо связанных атомов, расположенных по углам и ребрам кристалла. Удаление атомов с углов и ребер приводит к образованию кристалла округлой формы.

Углерод на поверхности вольфрама воздействует, повидимому, в первую очередь на слабо связанные «угловые» атомы, усиливая их сцепление с кристаллом. У кристалла с прочно связанными угловыми атомами перестройка затруднена, что и приводит к образованию правильно ограненного кристалла. При значительном загрязнении поверхности острия (главным образом углеродом) нам удавалось наблюдать образование форм, характерных для кристаллов с гексагональной структурой. Такого рода кристаллы образуются как на вольфрамовом (рис. 6), так и на молибденовом (рис. 7) остриях. Можно предположить, что в данном случае на поверхности молибдена и вольфрама идет образование карбидов W_2C и Mo_2C.

Следует отметить, что базисная плоскость (0001) карбида совпадает с плоскостью (011) монокристалла вольфрама или молибдена. Объясняется это тем, что и та и другая плоскости являются наиболее плотно упакованными, и именно для этих плоскостей имеет место наиболее близкое соответствие плоских сеток объемно-центрированной кубической и гексагональной структур (рис. 8).

Кроме углерода, поверхность вольфрамового острия в условиях плохого вакуума загрязняется остаточными газами и разнообразными соединениями их с углеродом. В некоторых случаях различные загрязнения на поверхности вольфрама находятся в виде аморфной фазы. Подвижность поверхностного слоя очень быстро возрастает с повышением температуры. Наличие легко подвижной аморфной фазы, представляющей собой как бы двухмерный газ или жидкость на поверхности кристалла,

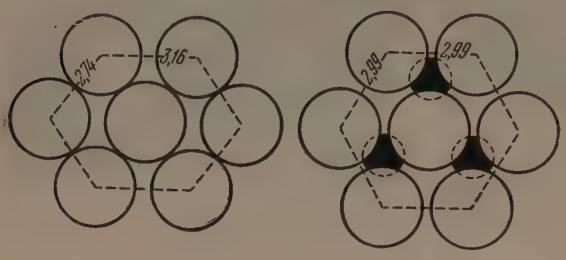


Рис. 8. Расположение атомов на плоскости (011) вольфрама (*а*) и плоскости (0001) карбида вольфрама (*б*)

чрезвычайно облегчает протекание различного рода поверхностных реакций, чем и обусловлено многообразие и сложность картин, наблюдаемых в условиях недостаточно хорошего вакуума.

В электронном проекторе очень часто можно наблюдать анизотропное растекание загрязнений в виде легкоподвижных пленок по поверхности монокристалла. Чаще всего движение пленок происходит в направлении четверной или тройной оси кристалла.

На рис. 9 показаны последовательные стадии движения пленки к четверной оси при нагревании острия. Движение пленки начинается от периферии грани (001) и заканчивается в ее центре. Движение пленки обусловлено, повидимому, частичным ее испарением и стягиванием силами поверхностного натяжения.

Подобные же пленки можно наблюдать и в районе плоскости октаэдра (111) (рис. 10). При стягивании пленки к центру плоскости (111) видно на плоскости (112) перемещение ее границы. При визуальном наблюдении отчетливо видно (на фотографии местами слегка подретушировано), что граница имеет рваный характер. В данном случае речь, повидимому, идет о загрязнениях в виде двухмерных кристаллов, превращающихся при нагревании в двухмерную жидкость.

В тех случаях, когда количество загрязнений на поверхности особенно велико, при нагревании можно наблюдать в течение длительного времени, как пленки слоями сходят одна за другой. По мере очищения поверхности движение пленок замедляется, а затем и совсем прекращается. При помощи обычного фотоаппарата трудно зафиксировать такого рода быстро движущиеся пленки. В ближайшее время мы собираемся произвести кинематографическую съемку этого интересного явления.

Ленинградский
физико-технический институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Сокольская И. Л., ЖТФ, **22**, 1301 (1952).
2. Смирнов Б. Г., Шуппе Г. Н., ЖТФ, **22**, 973 (1952).
3. Андреев И. С., ЖТФ, **22**, 1428 (1952).
4. Асадуллин Р., Шуппе Г. Н., ЖТФ, **24**, 205 (1954).
5. Горбатый Н. А., Шуппе Г. Н., ЖТФ, **25**, 1364 (1955).
6. Müller E. W., Ergebn. exakt. Naturwiss., **27**, 290 (1953).
7. Müller E. W., J. Appl. Phys., **26**, 732 (1955).
8. Alpert D., J. Appl. Phys., **24**, 860 (1953).
9. Шубников А. В., Как растут кристаллы.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1935.

10. Лукирский П. И., ДАН СССР, **46**, 300 (1945).
11. Добрецов Л. Н., ЖТФ, **23**, 417 (1953).
12. Schmidt R. W., ZS. f. Phys., **120**, 69 (1942).
13. Решетников А. М., Сальников П. И., Царев Б. М., ЖТФ, **25**, 414 (1955).
14. Stranski I. N., Honigmann B., ZS. phys. Chem., **194**, 180 (1950).
15. Stranski I. N., ZS. phys. Chem., **B38**, 451 (1938).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ А. П. КОМАРА и Ю. Н. ТАЛАНИНА

Н. Д. Габович.— Какое время сохранялась стабильная картина? Оказывалась ли воспроизводимой картина после прогрева и удаления загрязнений?

Ю. Н. Таланин.— Картина не была стабильна, размывалась через 2—3 мин. Специального загрязнения острия не производили, загрязнения давали пары масла и удалить их не удавалось.

Л. Н. Добрецов.— Наблюдались ли двойки и четверки на грани (110)?

Ю. Н. Таланин.— Двойки и четверки наблюдались на всех гранях в случае загрязненного острия.

Л. Н. Добрецов.— Что мешает углероду проникать внутрь вольфрама?

Ю. Н. Таланин.— Возможно, это связано с тем, что углерод является поверхностно-активным веществом. В малых количествах он не изменяет поверхностную структуру. Гексагональная структура появляется лишь при большом количестве углерода, когда он внедряется в решетку.

И. Л. Сокольская.— Углерод не внедряется в вольфрам, так как происходит разбухание решетки.

Н. Д. Моргулис.— Что Вы можете сказать о картинах, полученных в ионном проекторе?

Ю. Н. Таланин.— Впуск водорода осуществлялся через палладиевый капилляр. Картина получалась очень темная, сфотографировать ее не всегда удавалось.

А. П. Комар. — При работе с ионным проектором получается картина, более чувствительная к рельефу. При повышении градиента поля у острия детали картины теряются.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Г. Н. ШУППЕ, Е. П. СЫТАЯ и Р. М. КАДЫРОВ

РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ ГРАНИ (110) МОНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМА И ПОЛОЖИТЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ НАТРИЯ НА ЭТОЙ ГРАНИ

Анализ всех имеющихся данных относительно эмиссии с монокристалла вольфрама позволяет с большей или меньшей уверенностью говорить о величинах работ выхода электронов лишь наиболее сильно эмиттирующих граней (111), (113), (116): работы выхода этих граней, по-видимому, находятся в пределах 4,3 ÷ 4,4 eV. С такой же уверенностью можно приписать величину 4,6 eV работе выхода электронов грани (100) монокристалла вольфрама. Однако относительно величины работы выхода электронов наиболее плотно упакованной грани (110) в литературе, как это видно из табл. 1, существуют самые различные данные.

Таблица 1

Работа выхода электронов грани (110) монокристалла вольфрама по литературным данным

Авторы	Работа выхода электронов, eV	Эмиссия и метод
Никольс [1]	4,68	Термоэлектронная эмиссия, прямые Ричардсона
Мюллер [2]	6,0	Электростатическая эмиссия
Смирнов и Шуппе [3]	5,5±0,2	То же
Дрехслер и Мюллер [4]	5,70±0,15	То же
Андреев [5]	4,60±0,08	Электростатическая эмиссия с использованием ее зависимости от температуры эмиттера
Вилькинсон [6]	~4,7	Электростатическая эмиссия. По яркости пятен на экране сферического электронного проектора
Дайк, Тролан, Долан и Грундхаузер [7]	5,0÷5,5	То же
Беккер [8]	>4,9	То же
Смит [9]	1) 4,72	1) Термоэлектронная эмиссия, прямые Ричардсона
	2) ~5,3	2) Получена путем достаточно произвольной оценки данных опыта
Хатсон [10]	5,0—5,1	Термоэлектронная эмиссия. Из анализа кривых распределения по энергиям электронов, испущенных с разных граней, было найдено, что $\varphi_{110} - \varphi_{111} = 0{,}71$ eV
Мюллер [11]	1) 5,70÷5,99	1) Электростатическая эмиссия (если принять, что работа выхода поверхности поликристаллического вольфрама ~4,5 eV)
	2) >5,99	2) По поверхностной ионизации алюминия ($U_i = 5{,}96$ V)

Причин такого разнообразия значений работы выхода электронов грани (110) несколько. Прежде всего вследствие различия в обра-

ботке образца во всех опытах грань (110) была в той или иной степени неоднородной; на ней безусловно имелись нарушения правильности строения и существовали «пятна» других граней. В работах [2, 4] электрическое поле в сферическом проекторе совершенно неоправданно [3] принималось за гиперболическое. Без учета формы острия и конфигурации электродов было выбрано поле в работе [6]. Произвольно было выбрано поле и в работе [7]. При помощи ряда предположений было оценено поле в работе [11]. В работе [3] пришлось предположить, что верхушка эмиттера имела плавную округленность (то же в работах [2, 4, 6—8]), а также постоянство величины силы поля на определенной части поверхности эмиттера. В работе [3], кроме того, могло иметь место нарушение интенсивности пучка электронов * при наводке пучка с отдельного пятна на коллектор.

При сравнении эмиссии грани (110) с эмиссией других граней этот эффект, равно как и наличие рассеянных электронов, по-видимому, понижал величину $\varphi_{(110)}$. Рассеянные электроны, безусловно, заполняли прибор в работах [6—8] и дополнительно засвечивали экран, что понижало получаемую величину $\varphi_{(110)}$. Вторичные электроны различного происхождения понижали значение $\varphi_{(110)}$ и в работах [1, 9]. В последней из этих двух работ для оценки мешающего влияния вторичных электронов были привлечены искусственные приемы, на корректность которых могут быть разные точки зрения.

Измерение электростатической эмиссии с нагретого эмиттера (1000 ÷ ÷ 1300° K), как это делалось в работе [5], хотя и позволяет исключить из уравнений силу поля, сопровождается изменением формы эмиттера и перестройкой граней из-за миграции атомов на поверхности. Такая миграция атомов на поверхности монокристалла вольфрама в случае сильных полей заметна [8] уже при температуре эмиттера ~800° K, но ее влияние на микроструктуру поверхности грани еще не выяснено.

Прямые измерения термоэлектронной эмиссии [1, 9] приводят для граней монокристалла вольфрама к величине разности

$$\Delta\varphi_{max} = (\varphi_{max} - \varphi_{min})$$

около 0,3—0,4 eV.

Для других ранее исследованных металлов имеем: для меди $\varphi_{(100)} - \varphi_{(11\bar{1})} = \varphi_{(111)} = 0{,}463$ eV [13] или 0,73 eV [14]; для висмута $\varphi_{(111)} = 0{,}36$ eV [15]; по нашей оценке [16], для никеля разность $\Delta\varphi_{max}$ значительно больше 0,3 eV.

Небольшая неоднородность в строении грани (110) в случае применения метода одной электронной эмиссии (фотоэмиссии, термоэмиссии, электростатической эмиссии) в любой его модификации исказит истинное значение работы выхода грани и может значительно понизить получаемую величину работы выхода $\varphi_{(110)}$. При подобных исследованиях в самом процессе измерений должна быть выяснена неоднородность грани, т. е. наличие на ней пятен с другой работой выхода. Поэтому необходима комбинация методов, из которых один позволял бы оценить эмиссию с части площади грани, обладающей меньшей работой выхода, а другой — с остальной части, обладающей большей работой выхода. В случае неоднородности грани (110) монокристалла вольфрама такой комбинацией, по нашему мнению, могло бы явиться сочетание измерений электронной эмиссии, поступающей главным образом с мест, где $\varphi = \varphi_{min}$, и эмиссии положительных ионов натрия (или лития), образующихся путем поверхностной ионизации главным образом на местах, где $\varphi = \varphi_{max}$.

* Едва ли все же значительное, как показали контрольные опыты со сферическим проектором, имеющим не один, а четыре коллектора. Кроме того, в работе [12], выполненной по сходной методике, было особо показано, что при соблюдении некоторых условий можно оценить работу выхода таким же способом, как и в отсутствие магнитного поля.

Прибор для измерений и приготовление образцов

Прибор (рис. 1) не отличался по идее от использованного в работах [1, 9]: по оси трех цилиндров A_1, A, A_2 была укреплена на рамке P вольфрамовая нить H, которую можно было вращать вместе с рамкой, воздействуя магнитом на железный якорь $Я$.

Для устранения загорания в подшипниках при прохождении больших токов накала подшипники $П_1$ и $П_2$ шунтировались спиралями C_1 и C_2, не мешавшими вращению. Наличие охранных цилиндров A_1 и A_2 позволяло собирать на цилиндре A общую эмиссию со средней части нити H. Эмиссия в отдельных кристаллографических направлениях измерялась на фарадеевом цилиндре $Ф$. Защитный цилиндр $З$ служил для борьбы с рассеянными и вторичными электронами. Диаметр цилиндра A был 40 мм; при диаметре входного отверстия для пучка электронов в 1 мм получаем разрешающую силу прибора по углу около 2°,9. Исследование поля в центральной части прибора при помощи электролитической ванны показало, что в пределах около 220° можно было считать поле около отверстия O не искаженным рамкой P.

Рис. 1. Прибор для измерения работы выхода электронов с граней монокристалла вольфрама: A, A_1, A_2— цилиндры, P — рамка, H — вольфрамовая нить, $Я$— якорь, $П_1$, $П_2$— подшипники, C_1, C_2— спирали, $З$ и $Ц$ — защитные цилиндры, $Ф$ — фарадеев цилиндр

После длительной, в течение нескольких суток, тренировки прибора, сопровождавшейся прогревом стекла до 450° и прокалкой металлических частей токами высокой частоты, прибор отпаивался. Давление при отпайке измерялось ионизационным манометром; вакуум во всех примененных приборах (при отсутствии паров натрия) был не хуже 10^{-8} мм рт. ст. Токи измерялись ламповым электрометром с максимальной чувствительностью 10^{-15} А дел$^{-1}$.

Рекристаллизации путем интенсивного прокаливания в высоком вакууме, а также в атмосфере водорода с подвижным ртутным контактом [1] были подвергнуты многие десятки образцов вольфрамовых проволок марок ВЧ, ВК и ВА ϕ 40 ÷ 190 μ. Для устранения следов протяжки образцы перед помещением в прибор шлифовались на специальном приспособлении при помощи тонкого наждака, а затем полировались тканью *.

Спектральный анализ не дает заметной разницы по чистоте вольфрама между этими проволоками. Как показали проведенные в цилиндрическом электронном проекторе исследования, в проволоках марок ВК и ВА после тепловой обработки (для проволок марки ВА температура обработки была принята несколько выше) легко вырастают большие монокристаллы (длиной до 5 см и более), тогда как в проволоках марки ВЧ (и, повидимому, марки ВТ) размер кристаллов не превышает 1—2 мм. Для удаления следов протяжки с проволоки всех указанных марок должен быть шлифовкой снят довольно толстый слой (до 15% диаметра), т. е. больше, чем с образцов, применявшихся в работах [1, 9].

Для накала применялся переменный ток. При накале постоянным током на ряде граней (особенно на грани (110)) рекристаллизованной проволоки образуется особая структура [17]. Этот эффект получил название «травления постоянным током». Однако и при накале переменным током, в

* Замечено, что применение при шлифовке порошков, содержащих карбид бора, приводит к неустранимому загрязнению и изменению поверхности эмиттера (хрупкости нитей и пр.), хотя и сопровождается увеличением эмиссии.

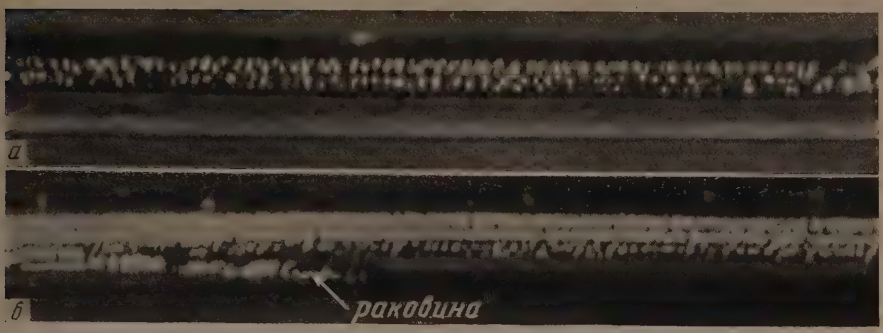
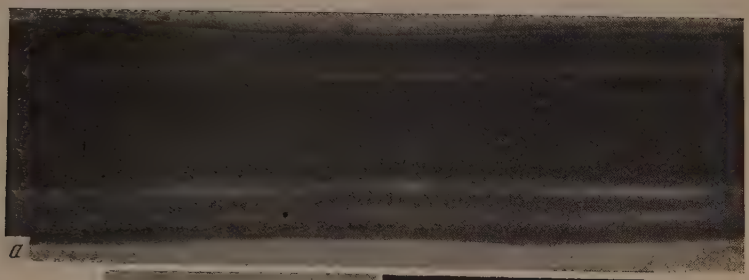


Рис.2



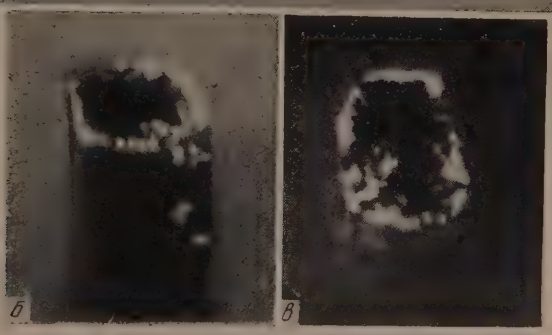


Рис.3

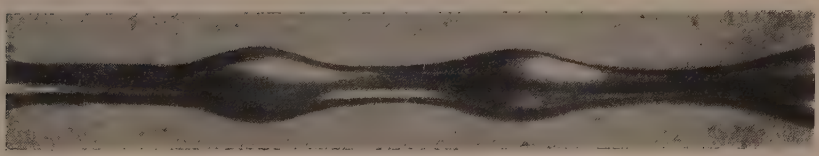


Рис.4

Рис. 2. Фотографии рекристаллизованных вольфрамовых проволок марки ВА после нагрева в течение 22 час при 2400° и 20 час при 2500° К (увеличение $\sim 70\times$): *а* — зернистая структура грани (110), *б* — зернистая структура с повреждениями

Рис. 3. Фотографии рекристаллизованных вольфрамовых проволок: *а* — марки ВК, превращение цилиндрической формы проволоки в гранецую; *б* и *в* — марки ВА, поперечные изломы проволоки

Рис. 4. Фотография вольфрамовой проволоки марки ВК с образовавшимися на ней перетяжками и бусинами в результате нагрева проволоки и одновременной ее вибрации (см. текст)

противоположность надеждам, высказанным в работе [18] (на стр. 43), может образоваться при определенных условиях на ряде граней, в том числе на грани (110), особая структура, которую можно назвать по виду поверхности «зернистой структурой».

На рис. 2,*а* приведена фотография вольфрамовой проволоки марки ВА (ϕ 190 μ), закристаллизовавшейся по всей своей длине с такой структурой грани (110). Проволока накаливалась 22 час при 2400° К и 20 час при 2500° К. На рис. 2, *б* видно уже несколько поврежденных граней. На проволоке марки ВК подобная структура была выражена в меньшей степени, но на основании этого судить о различной подвижности или испаряемости атомов у проволок марок ВА и ВК все же трудно. При накале любым током (постоянным или переменным) после длительного нагрева цилиндрическая проволока становится граненой (рис. 3; из-за малой глубины резкости изображения огранка проволоки на изломе на фотографии видна слабо; глаз же хорошо улавливает, что проволока резко ограничена шестью гранями; форма поперечного сечения находится в соответствии с поверхностной энергией граней). Образование плоских участков на проволоке возможно на всей поверхности или лишь на отдельных ее участках.

Если проволока во время сильного нагрева подвергается вибрациям, создаваемым, например, толчками от работающего форвакуумного насоса или переменным током, проходящим через проволоку и натягивающую спираль, то на проволоке получаются перешейки (в ряде случаев граненые) и наплывы в виде бусин (рис. 4: проволока марки ВК; первоначальный ϕ 120 μ; ϕ перешейка — около 90 μ; ϕ бусины — около 160 μ). Температура проволоки в бусине и на перешейке становится разной. В зависимости от натяжения проволоки, ее длины, величины тока и прикладываемого напряжения размеры и число бусин получаются различными. По-видимому, во время вибраций атомы вольфрама мигрируют по поверхности с мест, где расположены пучности вибраций, к узлам стоячих волн и наращивают здесь проволоку.

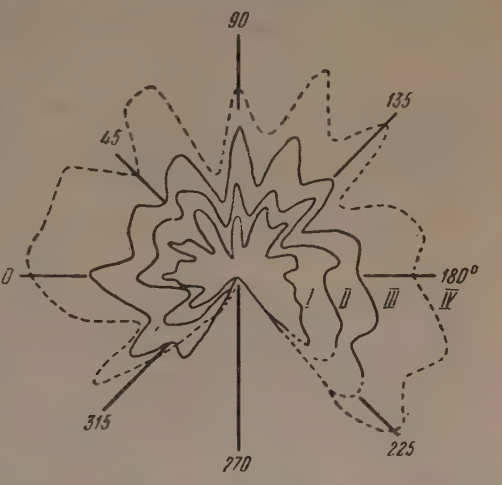


Рис. 5. Полярная диаграмма эмиссии электронов с вольфрамовой проволоки марки ВЧ при 2100° К на разных стадиях ее термической обработки: *I* — *III* — после непродолжительной прокалки в течение нескольких часов, *IV* — после длительной прокалки в течение нескольких десятков часов

Помимо подобных «макроизменений» поверхности рекристаллизованной проволоки, на ее гранях при любом роде тока накала из-за различной испаряемости отдельных мест образуются микроизъязвления, нарушающие порядок упаковки атомов на гранях и ведущие к образованию ступенек, раковин и т. д. Эти нарушения ведут к уменьшению работ выхода граней (110) и (112) монокристалла вольфрама.

При достаточной разрешающей силе прибора даже нерекристаллизованная (но предварительно обезгаженная) проволока дает разную эмиссию в разных направлениях. На рис. 5 дана полярная диаграмма эмиссии с проволоки марки ВЧ ϕ 160 μ (T = 2100° К; для удобства сопоставления кривые даны в разных масштабах). Если на кривой *I* пики и провалы эмиссии распределены совершенно случайно — в соответствии со случайным распределением кристаллов на поверхности поликристаллической проволоки, то на кривой *IV*, после нескольких десятков часов накала, есть уже

некоторая симметрия в распределении пиков, начинающая отвечать симметрии кубической системы, в которой кристаллизуется вольфрам.

На рис. 6 дана зависимость электронной эмиссии от угла для рекристаллизованной проволоки марки ВК ф 190 μ, подвергнутой прокаливанию в течение 183 час при $T = 1900—2000°$ K. Индицирование кристаллографических направлений производилось, исходя из симметрии кар-

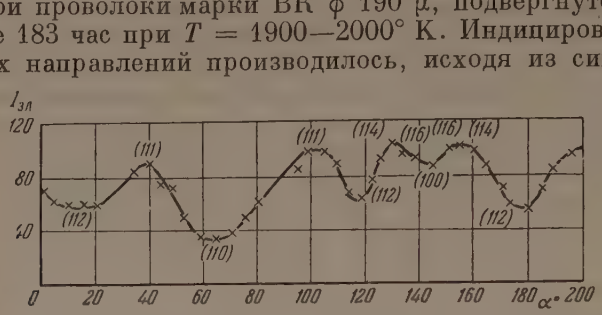


Рис. 6. Зависимость электронной эмиссии рекристаллизованной вольфрамовой проволоки марки ВК от угла поворота проволоки в приборе рис. 1

тины эмиссии, т. е. так же, как это делается в случае электростатической эмиссии с острия вольфрама. С трех образцов были сделаны лауэграммы, позволившие подтвердить предполагаемую ориентировку осей.

Измерение электронной и ионной эмиссии с монокристаллического образца

Значения работы выхода электронов проволок марки ВК, измеренные по общей эмиссии на цилиндр A, падают в результате их рекристаллизации с 4,60—4,65 eV до 4,45—4,50 eV. Куски проволоки с одной и той же катушки в зависимости не только от условий тепловой обработки, но и от совершенно неучитываемых условий внутри проволоки во время ее рекристаллизации могут дать средние работы выхода, различающиеся на 0,15 eV. Измеренные по электронной эмиссии работы выхода, как средние, так и особенно для отдельных граней, зависят от предистории образца и могут быть легко изменены новой прокалкой. Поэтому определенная таким образом работа выхода электронов с какой-либо поликристаллической поверхности, даже тщательно очищенной и обезгаженной, в пределах 2—3% своей величины является весьма условной характеристикой металлического эмиттера и требует в каждом отдельном случае ряда уточнений.

Производить все необходимые операции и пытаться измерить работу выхода с очень большой точностью в ряде случаев практически бесполезно. Из диаграммы рис. 5 видно, что поверхность эмиттера непрерывно перестраивается; площадь и сорт пятен на поверхности непрерывно меняются.

«Прямая» Ричардсона для поликристаллической поверхности или неоднородной поверхности грани в действительности является ломаной линией или кривой, причем не из-за погрешностей в эксперименте или из-за каких-либо теоретических соображений ([18], стр. 63), но еще и просто из-за того, что поверхность эмиттера при высокой температуре не устойчива. Фактор времени особенно важен при больших температурах. Наблюдавшиеся изменения поверхности образцов (зерна, изъязвления) и ее формы (появление плоских участков, наплывов и пр.) делают весьма условными измерения постоянной Ричардсона A и, конечно, значения форм-фактора Шоттки S. Для последнего нам приходилось указывать дату измерения (т. е. число часов прокалки проволоки); поэтому, например, для грани (110) в случае одного из образцов можно найти такую запись: $S = 30$ (10.X. 1954), $S = 39$ (21.X.1954) и т. д.,— при теоретическом значении S (по макрообмерам) 22.

На рис. 7 приведен график Ричардсона для грани (112), характеризующий изменение «электронной работы» выхода лишь за несколько часов прокалки (понижение на 0,03 eV).

Для грани (110) после длительной прокалки можно было получить так называемую кажущуюся работу выхода [18] равной 4,61 eV (рис. 8) (у других образцов — до 4,8 eV). Щелевая система к фарадееву цилиндру Φ

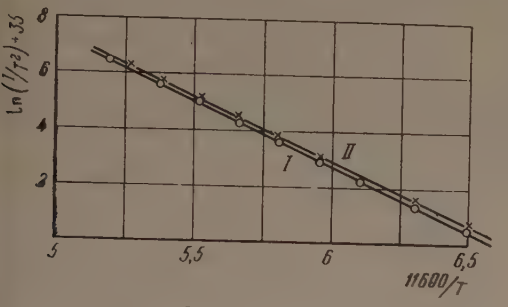


Рис. 7

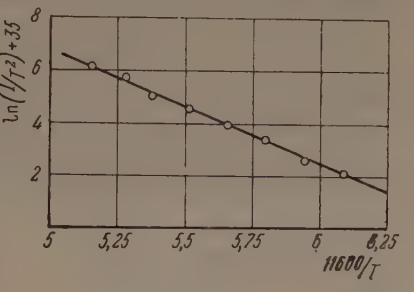


Рис. 8

Рис. 7. Графики Ричардсона для грани (112) при U_a= 2000 V и $U_з$= —80 V в зависимости от времени: *I* — φ=4,68 eV, A=94 A см$^{-2}$ град$^{-2}$; *II* — φ = 4,65 eV, A = 100 A см$^{-2}$ град$^{-2}$

Рис. 8. График Ричардсона для грани (110) при U_a=2200 V, $U_з$= 80 V, φ = 4,61, eV, A = 86 A см$^{-2}$ град$^{-2}$

и экранировка самого цилиндра и его выводов обеспечивали отсутствие разных мешающих токов, во всяком случае при измерении эмиссии в сильно эмиттирующих направлениях. На слабой эмиссии с грани (110) могло сказаться присутствие вторичных электронов, выбитых, например, с внутренней стенки цилиндра A и попавших через щелевую систему в цилиндр Φ. Этим, но только отчасти, можно объяснить низкое значение, полученное для работы выхода грани (110). Для исследования решающего фактора — изменения однородной поверхности грани и появления на ней неоднородностей,— можно применить ряд способов:

1) исследование поверхности в микроскопе, оптическом или электронном, а также в электронном или ионном проекторе;

2) по отступлениям величины постоянной Ричардсона A от теоретического значения 120 A град$^{-2}$ см$^{-2}$;

3) по наличию аномального эффекта Шоттки (оставляя в стороне вопрос о влиянии на форму кривых Шоттки при низком напряжении объемного заряда [19]).

При исследовании неоднородностей на поверхности грани в проекторе большую помощь оказывает также выявление их посредством осаждения на эмиттер чужеродных атомов, проявляющих плоские участки, ступеньки и другое сложное строение грани [20]. Указанные три способа позволяют сделать в основном лишь качественные заключения о степени неоднородности грани. Поэтому мы применили четвертый возможный способ суждения о степени неоднородности грани:

4) по разнице между работами выхода, определенными при помощи электронной эмиссии $\varphi_{эл}$ и при помощи поверхностной ионизации атомов натрия $\varphi_{ион}$.

Для измерения $\varphi_{ион}$ прибор с вращающейся монокристаллической вольфрамовой проволокой заполнялся парами натрия и в различных направлениях измерялись при разных накалах еще и ионные токи. Температуры проволоки при измерении ионных токов были выше температуры адсорбции натрия на вольфраме, но ниже ~2200° K, когда измерениям начинают мешать фототоки с коллектора; выше этой температуры проволока прокаливалась перед каждым измерением. Тщательно перегнанный несколько

раз металлический натрий, чистота которого исследовалась химически, спектроскопически и на масс-спектрографе, помещался в отростке прибора. Прибор окружался печью, позволявшей создавать температуру до 250° (рабочие температуры лежали в интервале 120 ÷ 170°). Число N атомов натрия, попадающих при температуре паров T на 1 см² поверхности проволоки, можно было примерно оценить, исходя из количества частиц n, находящихся в 1 см³ пара [21]:

$$\lg n = -\frac{5573}{T} - 1{,}68 \lg T + 28{,}71.$$

Максимумы ионных токов попадали в места минимумов электронных токов для двух граней (110), имевшихся на проволоке.

На рис. 9 приведены электронные и ионные токи около одной из граней (110) (температура прибора 140°, температура проволоки 1500° К). Небольшой пик ионного тока на грани (112), имевшийся на этом образце, мог быть вызван остатками граней (110) первоначального ромбододекаэдра вольфрамовых зерен.

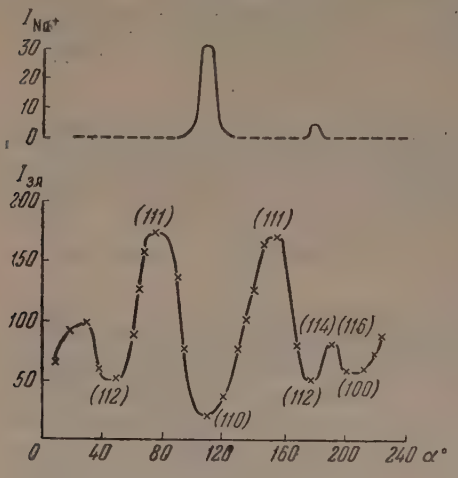


Рис. 9

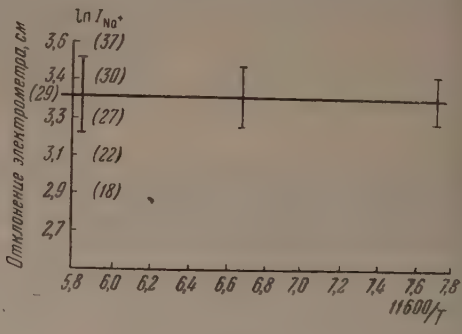


Рис. 10

Рис. 9. Угловое распределение ионного и электронного токов с рекристаллизованной вольфрамовой проволоки марки ВК

Рис. 10. Зависимость ионного тока от температуры рекристаллизованной вольфрамовой проволоки марки ВК для грани (110). Чувствительность электрометра $\sim 2 \cdot 10^{-14}$ А см$^{-1}$

На рис. 10 дана температурная зависимость ионного тока на грани (110). Отметим, что рис. 9 с пиками ионных токов в направлениях [110] является как бы поперечным разрезом по рис. 2, *е—з* в работе [20] (электростатическая эмиссия с монокристалла вольфрама, активированная на гранях (110) слоем натрия). Отметим далее, что примесь, например, калия в примененном натрии дала бы сильный фон во всех направлениях. Загрязнение кислородом дало бы такой же результат. Такого фона не было, поэтому можно считать, что контроль чистоты натрия был удовлетворительным.

Обсуждение результатов

Потенциал ионизации натрия равен 5,14 V. Из графика рис. 10, согласно формуле Саха — Ленгмюра, имеем, что $U_i - \varphi_{(110)} = 0$, т. е. $\varphi_{110} \approx 5{,}14$ eV.

Работа выхода, подсчитанная для грани (110) по электронному току, здесь была $4{,}8 \pm 0{,}1$ eV. Для средней работы выхода того куска проволоки, который заключен в коллекторном цилиндре A, по зависимости $\lg I^+$ от $1/T$ было получено $\overline{\varphi}_{ион} \approx 4{,}9$—$5{,}0$ eV. Это говорит о наличии на поверхности нити пятен с большой работой выхода. Подобно зависимости $\lg I^-$ от $1/T$, зависимость $\lg I^+$ от $1/T$ принципиально может быть ломаной или кривой

не только для поликристаллической поверхности, но и для грани, если при измерениях сильно прокаливать проволоку и этим менять на ней процентное содержание разных пятен. Так как $\varphi_{(110)} \geqslant \varphi_{\text{ост. гране}}$, то в сумме

$$I^{+}_{(110)} = I^{+}_{\text{неповр. уч}} + \sum I^{+}_{\text{повр. уч}}$$

вторым слагаемым при не очень сильном изъязвлении грани (110) можно, по-видимому, пренебречь (или, встав на ту точку зрения, что положительные ионы атомов щелочных металлов могут образовываться лишь на местах, где $\varphi \geqslant U_i$, второе слагаемое для натрия и лития следует откинуть). Поэтому наш результат нужно расценивать как нижнюю границу для φ_{110}.

Исходя из геометрии прибора, давления паров натрия и величины электронных и ионных токов, можно грубо оценить изъязвленность грани (110). Для рассматриваемого образца площадь неповрежденной грани (110) в направлении [110] была меньше 50%. Если бы $\varphi_{(110)}$ было значительно больше, чем 5,14 eV (например 6 eV), то тогда наличие на графике рис. 10 наклона удалось бы установить даже при данной степени «поврежденности» грани (110). Поэтому мы считаем, что в измерениях с применением электростатической эмиссии электронов, т. е. в работах [2, 4, 7, 11] и в нашей [3], сказалось влияние ребристости «округленного» острия. Плоские участки на грани (110), устанавливаемые, например, путем адсорбции [20], уменьшали электростатическую эмиссию в этом направлении.

Можно, далее, сомневаться и в корректности уравнения электростатической эмиссии Фаулера—Нордгейма, выведенного для зеркально гладкой поверхности без учета атомарной структуры поверхности, проникновения поля (порядка 10^7 —10^8 V см$^{-1}$) в проводник и влияния его на наружные кристаллические слои и т. д. (см., например, [4, 20, 22]).

В появившейся после выполнения настоящей работы работе [11] применен похожий прием: на поликристаллическую вольфрамовую поверхность напылялся алюминий ($U_i = 5{,}96$ V); при испарении около 10% атомов алюминия слетало с вольфрамовой поверхности в виде ионов. Делать, однако, отсюда заключение, что на вольфраме есть пятна с работой выхода свыше 5,96 eV, нельзя из следующих соображений:

1) неизвестно, какой контроль был применен в отношении чистоты алюминия (на содержание кислорода, окиси алюминия и пр.);

2) имеется много данных о заметной ионизации на вольфраме атомов с еще бо́льшим потенциалом ионизации [23];

3) уравнение Саха — Ленгмюра может быть применено с достаточной уверенностью лишь к атомам щелочных металлов;

4) для определения работы выхода электронов необходимо измерять температурную зависимость ионного тока, так как уравнение Саха—Ленгмюра содержит, помимо экспоненты, еще и множитель.

В настоящей работе принимали большое участие лаборант Л. В. Решетникова и дипломант Д. Н. Васильковский.

Среднеазиатский гос. университет
им. В. И. Ленина

Цитированная литература

1. Nichols M., Phys. Rev., **57**, 297 (1940).
2. Müller E., ZS. f. Phys., **120**, 261 (1943).
3. Смирнов Б. Г., Шуппе Г. Н., ЖТФ, **22**, 973 (1952).
4. Drechsler M., Müller E., ZS. f. Phys., **134**, 208 (1953).
5. Андреев И. С., ЖТФ, **22**, 1428 (1952).
6. Wilkinson M., J. Appl. Phys., **24**, 1203 (1953).
7. Dyke W., Trolan J., Dolan W., Grundhauser F., J. Appl. Phys., **25**, 106 (1954).
8. Becker J., Bell. Syst. Techn. J., **30**, 907 (1951).
9. Smith G., Phys. Rev., **94**, 295 (1954).
10. Hutson A., Phys. Rev., **98**, 889 (1955).

11. Müller E., J. Appl. Phys., 26, 732 (1955).
12. Спивак Г. В. и Гельберг А., ДАН СССР, 94, 455 (1954).
13. Rose B., Phys. Rev., 44, 585 (1933).
14. Underwood N., Phys. Rev., 47, 502 (1935).
15. Kurzke H., Rottgardt J., ZS. f. Phys., 100, 718 (1936).
16. Асадуллин Р., Шуппе Г. Н., ЖТФ, 24, 205 (1954).
17. Schmidt R., ZS. f. Phys., 120, 69 (1942).
18. Херинг К., Николь с М., Термоэлектронная эмиссия.— ИЛ, М., 1950.
19. Ivey H., Phys. Rev., 76, 554 (1949).
20. Горбатый Н. А., Шуппе Г. Н., ЖТФ, 25, 1364 (1955).
21. Капцов Н. А., Электрические явления в газах и вакууме, стр. 723.— ГИТТЛ, М.— Л., 1950.
22. Авакянц Г. М., Труды ФТИ АН УзССР, 6, стр. 43, 1955.
23. Стародубцев С. В., Тимохина Ю. И., Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, стр. 117.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1950.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Г. Н. ШУППЕ, Е. П. СЫТОЙ и Р. М. КАДЫРОВА

Л. Н. Добрецов.— Проверяли ли Вы в своих опытах, что степень ионизации была далека от 100 %? По-моему, отсутствие температурной зависимости означает, что $\varphi_{(110)}$ равно или больше 5,14 eV.

Г. Н. Шуппе.— Исходя из сомнительной формулы для давления паров натрия, можно показать, что ионный ток был меньше теоретического. Из наших опытов вытекает лишь, что $\varphi_{(110)}$ не меньше 5,14 eV, но может быть и больше этой величины.

Б. М. Царев.— Как Вы оцениваете свои старые данные и данные Мюллера?

Г. Н. Шуппе.— Я считаю, что данные мои и Смирнова, а также Мюллера отражают то, что острие у нас и у него не было закруглено, и потому не дают правильного значения работы выхода грани (110). Я считаю, что $\varphi_{(110)}$ может быть немного больше, чем 5,14 eV, но не 6 eV.

Н. Д. Моргулис.— Как понимать полученную у Мюллера заметную ионизацию атомов алюминия?

Г. Н. Шуппе.— На этот вопрос ничего определенного нельзя ответить, так как условия его опытов в статье освещены недостаточно.

Л. Н. Добрецов.— С какой точностью можно говорить о постоянстве величины ионного тока?

Г. Н. Шуппе.— С точностью до 10—15 %.

К. А. Мичурина.— Как шлифовалась и полировалась поверхность проволоки?

Г. Н. Шуппе.— Наждаком и тканью, но наждаком без примеси бора, так как в случае наличия примеси бора проволока претерпевает при накале необратимые изменения.

К. А. Мичурина.— На проволоках каких марок лучше наблюдался процесс рекристаллизации?

Г. Н. Шуппе.— Хорошо рекристаллизуется вольфрамовая проволока марки ВН и ВА.

К. А. Мичурина.— Какова была длина проволоки?

Г. Н. Шуппе.— Не менее 12—13 см.

С. М. Левитский.— Можно ли сопоставить структуру граней рекристаллизованной проволоки и работу выхода грани?

Г. Н. Шуппе.— Да, можно. Это сопоставление использовалось мною и другими авторами по теории Странского и Зурмана, в частности, для никеля.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

И. Л. СОКОЛЬСКАЯ

ПОВЕРХНОСТНАЯ МИГРАЦИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ И ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ АТОМОВ ВОЛЬФРАМА

(*Краткое содержание доклада*)

Субмикроскопические монокристаллические вольфрамовые острия, служащие эмиттерами в электронном проекторе, при прогреве приобретают скругленную форму, не являющуюся равновесной формой монокристалла вольфрама. При прогреве в сильном электрическом поле происходит перестройка острия, в результате которой последнее приобретает ограненную форму. Процесс осуществляется путем поверхностной миграции атомов, которые, переходя в новые равновесные положения, располагаются упорядоченно, достраивая плоские участки граней. Скорость перестройки растет с увеличением температуры и поля и не зависит от направления поля. Последнее означает, что мигрирующие атомы вольфрама в поле приобретают дипольный момент и двигаются, как диполи, в направлении возрастающего градиента. В очень сильных полях атомы не успевают располагаться упорядоченно и образуют нагромождения, что легко обнаруживается на эмиссионной картине. Процесс перестройки сопровождается ростом автоэлектронного тока при фиксированном напряжении благодаря появлению ребер и углов, вблизи которых напряженность поля больше, чем у округленной поверхности. По завершении процесса ток достигает постоянного значения. При обратном процессе — сглаживании — ток соответственно уменьшается.

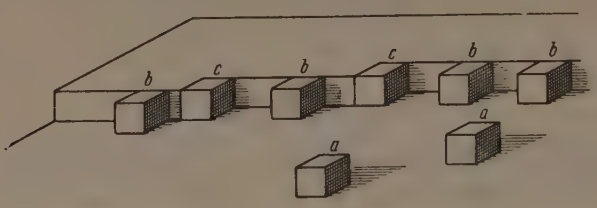
Кинетическая картина процесса может быть представлена в следующем виде [1]. Сглаженная поверхность имеет атомно-ступенчатую структуру, на которой существуют три фазы: плоско-конденсированная c, линейно-адсорбированная b и плоско-адсорбированная a (рисунок). Равновесие определяется главным образом переходами $b \rightleftarrows a$, так как число атомов в позициях c много меньше числа атомов в позициях b. Атомы в позициях a могут двигаться почти без затраты энергии. Переход $b \rightarrow a$, напротив, требует затраты энергии, и именно этот переход определяет температурную зависимость процесса перестройки.

Вычисление энергии перехода $b \rightarrow a$ может быть произведено по методу Странского [2] путем подсчета изменения числа соседей атома при этом переходе для разных граней. По данным Странского и Зурмана [2] число соседей при переходе $b \rightarrow a$ заметно меняется лишь для плоскостей (011), для которых изменение энергии отрыва составляет $3/2\ \varphi_1$ (φ_1 — энергия отрыва двух ближайших соседей в решетке вольфрама).

Определив температурную зависимость скорости перестройки, можно найти энергию активации этого процесса U, которая должна совпадать с рассчитанной выше энергией перехода $b \rightarrow a$, равной $3/2\ \varphi_1$.

Опыт производился в обычном проекторе с вольфрамовым острием, снабженным танталовым геттером и манометром Алперта [3]. Давление в отпаянных приборах было $<10^{-9}$ мм рт. ст., что проверялось как непосредственным измерением давления, так и по неизменности эмиссионной картины чистого вольфрама в течение суток и более.

Количественной характеристикой процесса перестройки было выбрано время t_{max}, в течение которого эмиссионный ток достигает постоянного значения, характерного для перестроенного острия. Величина $1/t_{max}$ определяет скорость процесса. Для предотвращения загрязнения острия газами, вы-



деляющимися при бомбардировке экрана электронами, и перегрева острия эмиссионным током процесс перестройки производился в «обратном» поле. «Прямое» поле включалось на короткое время, необходимое для измерения тока и наблюдения эмиссионной картины.

Результаты измерения зависимости $1/t_{max}$ от температуры, представленные в обычном полулогарифмическом масштабе, позволяют определить энергию активации процесса перестройки U. Среднее значение U для трех проекторов и различных значений приложенного напряжения равно $U = 2{,}36 \pm 0{,}10$ eV.

Согласно сказанному выше

$$U = {}^3/_2\varphi_1,$$

откуда:

$$\varphi_1 = 1{,}6 \pm 0{,}10 \text{ eV атом}^{-1}.$$

Величина φ_1 может быть определена также из теплоты испарения вольфрама [2, 4], равной 8,9 eV атом$^{-1}$ $\approx 5{,}5\ \varphi_1$, откуда

$$\varphi_1 = 1{,}6 \text{ eV атом}^{-1}.$$

Совпадение результатов, полученных из независимых опытов, подтверждает правильность наших предположений о механизме процесса.

Ленинградский гос. университет
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Френкель Я. И., ЖЭТФ, **16**, 39 (1946).
2. Stranski I. N., Suhrmann R., Ann. Phys., **1**, 153 (1947).
3. Alpert D., J. Appl. Phys., **24**, 7 (1953).
4. Müller E. W., ZS. f. Phys., **126**, 643 (1949).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ И. Л. СОКОЛЬСКОЙ

Н. Д. Моргулис.— Какое значение имеет тот факт, что эффект не зависит от полярности?

И. Л. Сокольская.— Дрейфуют свободные двухмерно адсорбированные атомы. Они имеют пониженную связь.

Н. Д. Моргулис.— Как зависит величина U от напряженности поля?

И. Л. Сокольская.— В пределах применявшихся полей U не зависит от напряженности поля.

Л. Н. Добрецов.— Какова теплота испарения атомов W?

И. Л. Сокольская.— 8,9 eV.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Э. М. РЕЙХРУДЕЛЬ, А. Г. ЗИМЕЛЕВ и А. В. КУСТОВА

СВОЙСТВА ХОЛОДНОГО КАТОДА С ПОДЖИГАЮЩИМ УСТРОЙСТВОМ В ИМПУЛЬСНОМ РАЗРЯДЕ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ *

Введение

В импульсном режиме работы накаленные катоды способны эмиттировать значительные электронные токи. Плотности токов с оксидных и Л-катодов в некоторых случаях достигают 350 А $см^{-2}$. Вольфрамовые катоды в режиме кратковременного перекала могут давать еще более высокую эмиссию электронов. Однако и в импульсном режиме основные недостатки катодов — чувствительность к загрязнению, расходование энергии на накал и сравнительно небольшой срок службы — остаются в силе.

Особо неблагоприятные условия для катодов возникают при необходимости работать при высоких напряжениях и больших плотностях тока. Бомбардировка катода ионами больших скоростей быстро разрушает его поверхность. В этих случаях целесообразно использовать холодный катод с поджигающим электродом.

Испытанные нами катоды при амплитуде импульсного напряжения в 100 kV давали токи порядка 1200 А при действующей площади катода 7 $мм^2$. Один из катодов выдержал около $1 \cdot 10^6$ импульсов без существенного изменения характера его работы. Срок службы такого катода ограничивается, по-видимому, гораздо большим числом импульсов.

В настоящей работе описаны некоторые результаты изучения работы катода с поджигающим устройством в интервале начальных напряжений $3 \div 100$ kV и импульсных токов $3 \div 1200$ А при низких давлениях газа.

Исследования проводились параллельно тремя методами: 1) микроскопическим наблюдением поверхности катода, 2) осциллографированием токов и напряжений в поджигающем промежутке и в основном разряде, 3) измерением рентгеновского фокуса на поверхности анода. Микроскопические исследования позволили выяснить характер и распределение эмиссии по поверхности катода. Осциллографические измерения показали высокие эмиссионные качества катода. Путем рентгенографирования фокального пятна на аноде изучены электроннооптические свойства катода и показана возможность управления пучком электронов большой плотности в импульсном режиме.

Микроскопия поверхности работающего катода

Для микроскопического изучения эрозии поверхности и края катода была использована специальная трубка с впаянным плоским окном (рис. 1). Катод K_1 и плоский поджигающий электрод K_2 монтировались на шлифе. Наличие шлифа позволяло поворотом на 90° приближать катод непосредственно к окну и снимать микрофотографии различных участков поверхности электродов K_1 и K_2 после каждого импульса без нарушения условий в разряде; для проведения этих наблюдений не требовалось вскрытия и

* В проведении экспериментов и обсуждении результатов принимали участие Б. М. Березовский, И. Д. Анисимова и Т. Ф. Логинова; авторы выражают им глубокую благодарность.

разборки трубки, что могло бы изменить состояние поверхности электродов при попадании их в атмосферу.

Электроды K_1 и K_2 изготовлялись из разных металлов (молибдена, никеля и др.); в описанных ниже опытах оба электрода были изготовлены из никеля. Электрод K_1 — плоский диск ϕ 3 мм, K_2 — диск ϕ 20 мм с отверстием ϕ 4 мм в центральной части. Таким образом, ширина кольцевого зазора — поджигающего промежутка—0,5 мм. Анод A — диск из тантала ϕ 20 мм. Поверхность электродов полировалась.

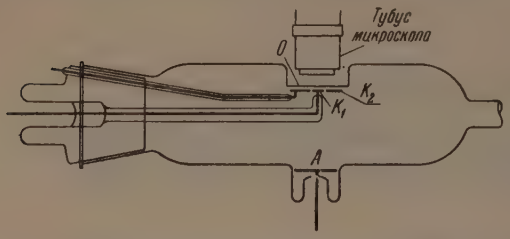


Рис. 1. Схема экспериментальной трубки для микроскопического изучения катода: A — анод, K_1 — катод, K_2 — поджигающий электрод, O — окно (плоскость анода A в реальной трубке была расположена перпендикулярно к плоскости окна)

В качестве источника импульсов высокого напряжения мы использовали генератор каскадного умножения напряжения Аркадьева—Маркса [1]. Параметры генератора: емкости $C = 0{,}017$ μF, зарядные сопротивления $R = 200$ kΩ, число каскадов умножения варьировалось. Напряжение менялось в интервале $10 \div 100$ kV. Другой генератор, собранный по той же схеме, позволял понижать напряжение (начальное) до 3 kV.

Первая серия наблюдений проводилась с необезгаженными электродами, во второй серии наблюдений для выяснения роли абсорбированных газов электроды тщательно обезгаживались.

Микроскопическое изучение характера разрушения катода после одиночных и серий импульсов показало, что изменения поверхности и края катода обусловлены несколькими причинами: при бомбардировке катода положительными ионами происходит электроэрозия, катодное распыление, травление поверхности с выявлением кристаллической структуры металла, сильное местное оплавление микронеоднородностей, выделение и поглощение газов и т. п.

Можно выделить два основных типа разрушения катода (рис. 2 *а*, *б*, *в*; см. вклейку V): 1) следы мощного разряда (оплавления, кратеры) и 2) очень слабая обработка поверхности разрядом.

Первый тип разрушений появляется после каждого импульса на небольшом участке поверхности катода K_1 площадью порядка 10^{-5} см^2. Появляется он у края катода в тех местах, где во время импульса наблюдается искровой пробой разрядного промежутка.

Второй тип разрушений покрывает всю поверхность катода, в особенности прилежащую к краю, но разрушения этого типа можно заметить лишь после многих импульсов (рис. 2, *б* и *в*). При наших увеличениях разрушения этого типа имеют вид очень мелких кратеров.

Аналогичный вид имеет поверхность катода, подвергавшегося длительному воздействию тлеющего разряда в режиме ионного травления [2]. На рис. 2, *б* и *в* приведены микрофотографии одного и того же участка края катода после различного числа импульсов. Наблюдения показали, что каждый последующий импульс приводит к разрушению первого типа в новом месте края катода. Это связано с последовательным обезгаживанием и сглаживанием микронеоднородностей поверхности металла.

Исследование спектра излучения * прикатодной области разряда показало, что при работе катода, не подвергавшегося предварительной тренировке, интенсивность линий материала катода значительно больше, чем в случае, когда катод подвергся длительной (более 200 тысяч импульсов)

* Спектр излучения (в видимой и ультрафиолетовой областях) удавалось получать при низких давлениях 10^{-3}—10^{-4} мм рт. ст. лишь в результате большого числа (около 100 тысяч) импульсов.

Рис. 2. *а* — Фотография поверхности катода после 500 импульсов; увел. 40×. Фотография края катода: *б* — после 10 импульсов, *в* — после 480 импульсов; увел. 180×

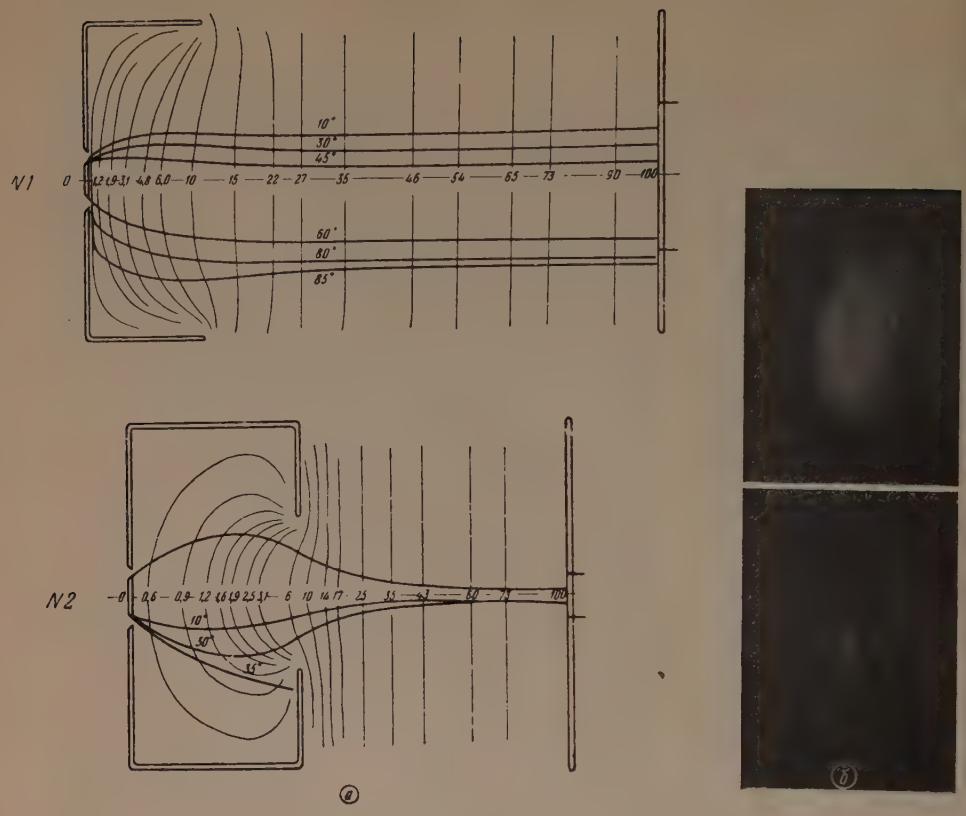


Рис. 9.*а* — Распределение внешнего электрического поля для двух катодов (вверху — № 1, внизу — № 2) и рассчитанные траектории электронов при различных углах вылета; линиями на аноде отмечен размер пучка, полученного экспериментально; U_a = =100 kV. *б* — Снимки фокальных пятен на аноде, полученные методом рентгеновской лох-камеры; увел. 1,3×. Поджигающий электрод катода № 1 — цилиндрический колпачок ϕ 30 мм и высотой 10 мм; поджигающий электрод катода № 2 — цилиндрический колпачок ϕ 30 мм, высотой 13 мм с диафрагмой ϕ 13 мм

тренировке. Кроме того, замечено, что после обезгаживания катода амплитудное значение тока несколько снижается. Все это наводит на мысль, что обезгаживание катода должно привести к меньшему разрушению, большей стабильности работы и к увеличению срока службы катода. Подтверждение этого предположения было получено во второй серии опытов, проведенных с хорошо обезгаженными электродами.

Для обезгаживания электродов в трубку была вмонтирована дополнительно вольфрамовая спираль. Электроды прогревались электронной бомбардировкой до красного каления. Обезгаживание повторялось несколько раз при давлении 10^{-6} мм рт. ст., пока выделение газов из электродов не становилось незначительным.

После такой предварительной обработки трубка подключалась к источнику импульсного напряжения обычным образом и снова наблюдалась эрозия поверхности электродов в разряде. Общий характер обработанной поверхности катода оставался прежним, но размеры областей разрушения его уменьшались.

Катод испытывался в режиме одиночных импульсов при напряжениях 3 ÷ 100 kV и в периодическом режиме работы с частотой 2 ÷ 100 Hz при напряжениях 3 ÷ 25 kV.

Изучение работы катодов из различных металлов (Ni, W, Mo) привело к заключению, что для получения катодов с более длительным сроком службы следует использовать тугоплавкие металлы (W, Mo, Re). При этом амплитуда тока в разряде меняется незначительно, уменьшается лишь степень разрушения катода. Такой обезгаженный дополнительно импульсами катод, как это уже сказано выше, выдержал около миллиона импульсов и продолжал работать.

Осциллограммы токов и их обсуждение

Осциллографические измерения амплитудного значения тока I_0 и времени τ формирования разряда в основном промежутке, проведенные нами ранее [1], показали, что с увеличением начального давления в пределах

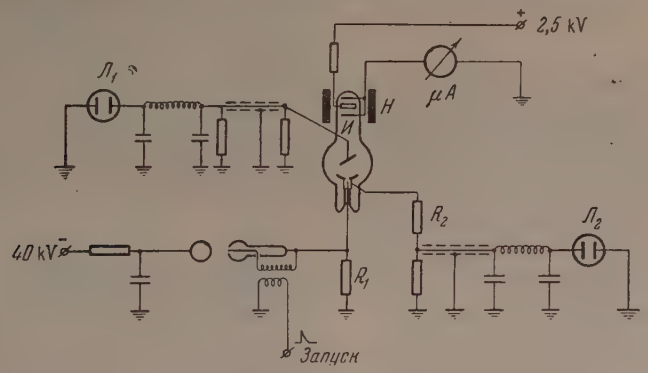


Рис. 3. Схема включения трубки при осциллографировании токов в основном разряде и в поджигающем промежутке: *И* — ионный насос, *Н* — магнитный соленоид насоса.

10^{-4} до 10^{-1} мм рт. ст. I_0 возрастает, а τ сокращается. Повышение напряжения также приводит к росту I_0 и уменьшению τ. В данной работе диапазон исследуемых напряжений и давлений был расширен. Кроме того, была проведена одновременная запись осциллограмм тока и напряжения в поджигающем промежутке и в основном разряде. Схема осциллографирования тока приведена на рис. 3.

При измерениях нами использовался импульсный осциллограф ЭЭИ 2 КО-20 со скоростями развертки $1 \div 1 \cdot 10^{-3}$ мк сек мм$^{-1}$. Запись производилась на аэрофотопленку чувствительностью 800 ед. ГОСТ. Давление

в трубке контролировалось и регулировалось ионным насосом с холод ными электродами [3].

На рис. 4 показана зависимость амплитуды тока I_0 от начального зна чения анодного напряжения U_a. Из графика видно, что соответствующим подбором параметров контура (C, U_a, R_1) можно с холодного катода в импульсном режиме получать большие токи от нескольких ампер при начальных напряжениях $3 \div 8$ kV до 1000 А при напряжении 100 kV (в условиях низких давлений $10^{-5} \div 10^{-2}$ мм рт. ст.).

В ранее опубликованных нами работах [4, 5] указано, что напряже-

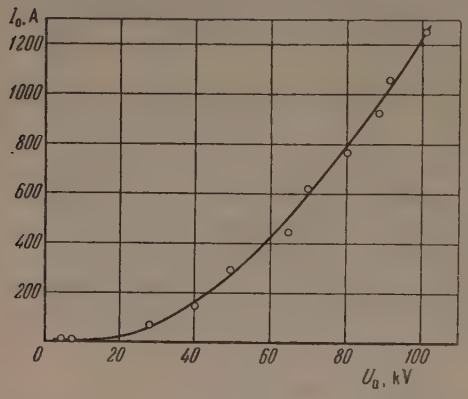


Рис. 4

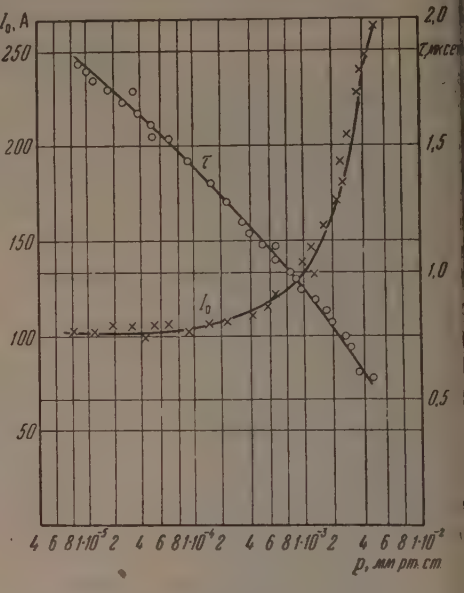


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость амплитуды тока от начального напряжения при начальном давлении $p = 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

Рис. 5. Зависимость амплитуды тока и времени формирования разряда от начального давления при начальном напряжении $U_a = 40$ kV

ние было повышено до 450 kV. Амплитуда токов достигала при этом 2000—3000 А при весьма низких давлениях в трубке *.

Амплитудные значения тока I_0 и времени формирования τ как функции давления приведены на рис. 5. При низких давлениях 10^{-6}—10^{-5} мм рт. ст. I_0 мало зависит от начального давления. Величина I_0 в этой области определяется, по-видимому, не давлением остаточных газов, а плотностью паров металла и газов, выделяющихся при работе катода. Время формирования τ зависит от условий, существующих в трубке, и меняется с давлением от 0,6 до 1,8 мксек.

При осциллографировании тока в поджигающем промежутке было обнаружено, что изменение начального давления не влияет на амплитуду тока $I_п$ в поджигающем промежутке. Это можно объяснить тем, что размеры промежутка значительно меньше свободного пробега электронов в начальной стадии разряда. Измерение размеров оплавлений катода на микрофотографиях и давления в трубке после каждого импульса показали [6], что в процессе импульса в области поджигающего промежутка создается локальное давление порядка 1 мм рт. ст.

Параметры внешней цепи оказывают сильное влияние на амплитуду тока в поджигающем промежутке. При повышении напряжения увеличивается $I_п$. Уменьшение сопротивления R_2 (рис. 3), служащего для ограничения тока в промежутке, также приводит к увеличению тока в промежутке и, следовательно, к увеличению эмиссии. Однако слишком больши

* В отдельных опытах начальное напряжение доводилось до 700 kV.

токи в промежутке ведут к уменьшению амплитуды тока основного разряда вследствие перераспределения токов в этих цепях. Оптимальным в условиях наших опытов ($U_a = 50$ kV, $R_1 = 2\text{M}\Omega$, $p = 10^{-3}$ мм рт. ст.) оказалось сопротивление $R_2 = 100$ kΩ (рис. 6).

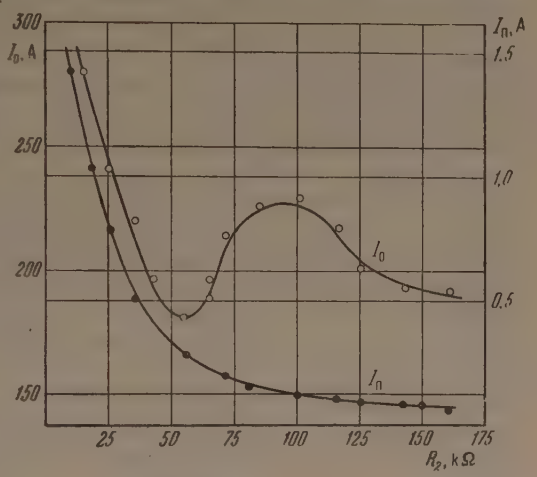


Рис. 6. Зависимость I_0 и $I_п$ от сопротивления R_2 при начальном напряжении $U_a = 50$ kV и начальном давлении $p = 1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

На рис. 7 приведены осциллограммы тока в основном разряде (*а*) и в поджигающем промежутке (*б*), снятые одновременно при указанных выше условиях. Масштаб по оси времен одинаков, по оси токов — различен. Из осциллограмм видно, что разряд в поджигающем промежутке проходит искровую стадию, затем переходит в стадию тлеющего разряда (прямолинейная часть). Развитие основного разряда приводит к уменьшению тока $I_п$, который падает до минимального значения при достижении током основного разряда амплитудного значения.

Изменения амплитуды тока для катодов из различных материалов лежат в пределах точности измерений. Материал катода существенной роли в развитии разряда не играет.

На рис. 8 показаны осциллограммы напряжения между электродами K_1 и A (кривая *а*) и между K_2 и A (кривая *б*).

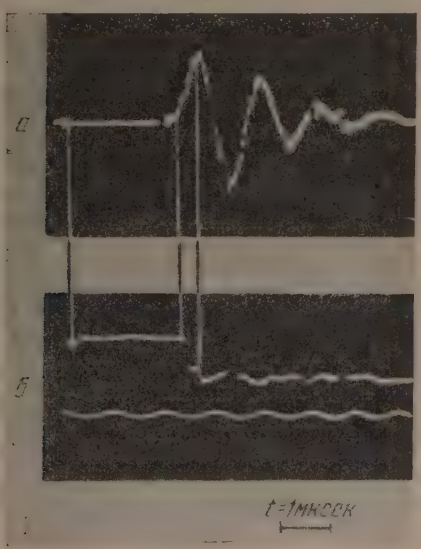


Рис. 7

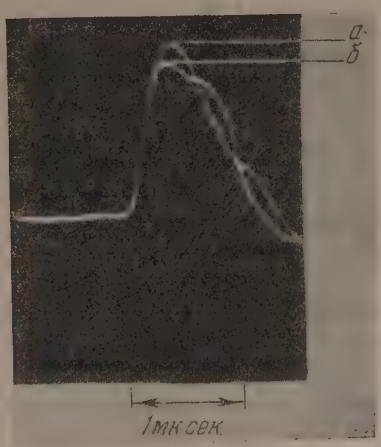


Рис. 8

Рис. 7. Осциллограммы тока: *а* — в основном разряде $I_0 = 173$ А, *б* — в поджигающем промежутке $I_н = 0{,}35$ А

Рис. 8. Осциллограммы напряжения: *а* — между K_1 и A, *б* — между K_2 и A

Описанные выше микроскопические наблюдения и осциллографические измерения позволяют сделать следующий вывод о характере работы катода с поджигающим устройством.

При подаче импульсного напряжения на электроды трубки между электродами K_1 и K_2 начинается автоэлектронная эмиссия в местах, где градиент потенциала наибольший. Благодаря большим плотностям токов происходит сильное нагревание краев электрода K_1 и оплавление на нем микронеоднородностей*. Происходит искровой пробой промежутка; при этом между электродами K_1 и K_2 видна яркая вспышка. Этой стадии разряда соответствует быстрое нарастание тока в поджигающем промежутке (рис. 7,*б*). Из осциллограмм видно, что это нарастание длится $5 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-7}$ сек.

Искровой разряд приводит в выделению абсорбированных газов и очистке поверхности на небольшом участке. Поэтому условия для повторного пробоя в том же месте при следующем импульсе ухудшаются и область искрового пробоя перемещается по краю катода. Следы эрозии катода при искровом пробое промежутка, усиленной при дальнейшем развитии главного разряда, ясно видны на микрофотографиях (рис. 2, см. вклейку V).

Ориентировочный подсчет энергии положительных ионов в искровой стадии и в стадии тлеющего разряда, основывающийся на осциллографических измерениях токов и напряжений, дает для отношения этих величин значение: $\frac{W_1}{W_2} \approx 17$. Таким образом, энергия, передаваемая положительными ионами поверхности катода в искровой стадии, намного больше энергии, выделяемой за время тлеющего разряда. Ток в тлеющей стадии разряда слабо воздействует на поверхность катода; его действие аналогично ионному травлению.

Развитие разряда в основном промежутке ограничивает развитие разряда в поджигающем промежутке, и к моменту достижения максимального значения тока I_0 ток $I_п$ спадает почти до нуля.

Развитие разряда в основном промежутке между электродами K_1, K_2 и анодом A определяется уже подготовленными начальными условиями в прикатодной области, а именно:

а) наличием источника эмиссии — сильно разогретых областей у краев электродов K_1 и K_2;

б) наличием облака паров металла повышенного давления около поверхности катода, обеспечивающих прохождение больших токов, в сотни раз превышающих токи, допустимые по закону 3/2 (за счет компенсации отрицательного пространственного заряда положительными ионами);

в) образующимся в первой фазе разряда сильным электрическим полем (катодное падение потенциала у поверхности совокупного катода K_1K_2), способствующим повышению электронной эмиссии со всей поверхности катода; совместное действие полей, связанных с наличием катодного падения у электрода K_1 и поджигающего электрода K_2 (в виде цилиндра или чашечки), приводит к удовлетворительной фокусировке электронного пучка.

Последнее особенно существенно для практического использования импульсного разряда при низких давлениях, в частности при создании острофокусных рентгено-импульсных трубок и в других случаях, когда необходимы пучки электронов (или ионов) с большой плотностью тока, порядка 10^5 — 10^6 А см$^{-2}$.

Электронооптические свойства катода

Исследование механизма формирования электронного пучка катодом с поджигающим электродом проводилось при напряжениях 50 ÷ 110 kV и начальных давлениях $10^{-4} \div 10^{-6}$ мм рт. ст.

---

* В ряде недавно опубликованных работ [7] показано, что переход от автоэлектронной эмиссии к вакуумной дуге наступает при плотностях тока 10^7 —10^8 А см$^{-2}$.

Схема экспериментальной трубки с подвижным анодом приведена ранее [1]. Расстояние между электродами менялось в интервале ÷17 см путем поворота верхнего шлифа. Нижний шлиф позволял менять форму катода и поджигающего электрода.

Структура электронного пучка и распределение плотности электронов в поперечном сечении в первой фазе разряда определялись методом рентгеновской лох-камеры с отверстием 0,2 мм. Полученные рентгенограммы затем фотометрировались. Предварительно было проведено сравнение изображения электронного пучка, полученного методом лох-камеры за большое число импульсов (20 ÷ 50) с изображением следа пучка, полученного за один импульс методом флуоресцирующего экрана. Это сравнение показало, что структура и поперечное распределение электронов в пучке, даваемые методом лох-камеры, соответствуют электронооптической картине пучка единичного импульса, полученной на флуоресцирующем слое, нанесенном непосредственно на анод трубки.

Формирование электронного пучка определяется распределением электрического поля около катода. Проведенные исследования позволяют выделить два поля, создающие это распределение. Первое — «внутреннее» поле, образованное катодным падением в промежутке. Оно локализовано вблизи электрода K_1. После прохождения «внутреннего» поля электроны приобретают большие радиальные скорости, с которыми они попадают затем во второе — «внешнее» поле. Конфигурация внешнего электрического поля создается геометрией поджигающего электрода и соответствует полю в вакууме до тех пор, пока возникающий в процессе развития разряда положительный объемный заряд не приведет к его искажению.

Движение электронов основного пучка во внешнем поле подчиняется законам электронной оптики. Поэтому электронооптические свойства катода с поджигающим устройством определяются комбинированным действием оптики катодного падения (внутреннее поле) и электронной оптики внешнего поля и могут быть приближенно рассчитаны.

Расчет фокусирующего действия катода с поджигающим устройством проведен для двух типов катодов (рис. 9, см. вклейку V): катод № 1 имел поджигающий электрод в форме цилиндрического колпачка, катод № 2 был дополнен диафрагмой.

При расчете фокусирующего действия мы принимали, что внутреннее поле не влияет на распределение внешнего поля. Действие его приводит к сообщению электронам больших начальных радиальных скоростей, в результате чего электроны попадают во внешнее поле под большим углом вылета.

Чтобы оценить максимальную энергию ε, приобретаемую электроном в внутреннем поле, и угол вылета φ, мы провели измерение диаметра фокального пятна на аноде для случая плоского поджигающего электрода.

Если начальная скорость электронов, т. е. скорость, с которой электроны попадают во внешнее поле, имеет только радиальную компоненту, то в однородном электрическом поле траектории их имеют вид параболы [3], угол раскрытия которой определяется выражением

$$\varphi = 2\operatorname{arctg}(\varepsilon / U_a)^{1/2},$$

где ε — начальная энергия электронов в вольтах.

В наших условиях угол раскрытия параболы $\varphi = 34°$, что соответствует $\varepsilon = 10$ kV.

Распределение внешнего электрического поля промерено в электролитической ванне. Траектории граничных электронов пучка рассчитаны обычным тригонометрическим способом. Расчет произведен для различных углов вылета электронов из катода в случае движения их в вакууме. При этом не учтены искажения поля отрицательным объемным зарядом и электростатическое взаимодействие электронов в пучке. Не учитывается также газовая фокусировка, которая существенна лишь при более высо-

ких давлениях [9]. На рис. 9,*а* приведены распределение поля и траек тории электронов. Линиями на аноде отмечен действительный разме пучка.

Экспериментально полученные фокальные пятна для тех же услови приведены на рис. 9,*б*. Если учесть допущенные при расчете приближения то согласие опытных и расчетных данных можно считать удовлетвори тельным.

Влияние геометрии разрядного промежутка и напряжения на электро дах на электронооптические свойства катода изучалось при различны расстояниях между катодом и анодом. Из измере ний следует, что радиус электронного пучка пр увеличении расстояния между электродами ра стет вначале (3 ÷ 5 см) медленно, затем быстрее Это изменение, как показывает расчет, обусловлен электростатическим расталкиванием электроно в пучке.

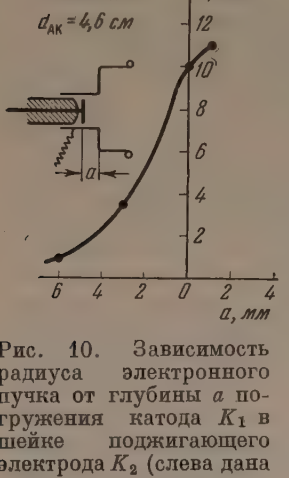


Рис. 10. Зависимость радиуса электронного пучка от глубины *a* погружения катода K_1 в шейке поджигающего электрода K_2 (слева дана схема расположения этих электродов)

Уменьшение напряжения на 35% уменьшае диаметр пучка только на 10%. Однако интенсив ность рентгеновского излучения падает при этом больше чем в два раза. Такое изменение интенсив ности вызвано не только уменьшением тока в пуч ке, но и в значительной степени квадратичной зависимостью интенсивности излучения от на пряжения на трубке.

Малое влияние величины напряжения н фокусирующие свойства катода с поджигающим устройством имеет важное значение для практи ческого использования таких катодов в импульс ных приборах, поскольку это означает, что фор ма подаваемого на трубку импульса напряже ния почти не изменяе диаметра электронного пучка.

При конструировании катодов с поджигающим устройством необхо димо учитывать также, что положение катода K_1 в отверстии поджигаю щего электрода K_2 может существенно изменить распределение внешнег электрического поля, а следовательно, и фокусирующие свойства сис темы.

Исследование влияния геометрии поджигающего устройства на диа метр электронного пучка проведено нами для катода, форма и расположе ние электродов которого показаны на рис. 10.

Глубина погружения *a* катода K_1 в шейке поджигающего электрод изменялась до 6 мм. Расстояние между электродом K_1 и анодом A сохра нялось постоянным ($d_{AK} = 4{,}6$ см).

На том же рис. 10 приведен график зависимости радиуса основног электронного пучка на аноде от глубины погружения катода K_1. И графика видно, что, чем глубже помещен катод K_1 в шейке электрода K_2 тем радиус создаваемого им пучка меньше.

Это изменение вызвано изменением распределения внешнего пол у поверхности катода. Основное фокусирующее поле создается в данно случае шейкой поджигающего электрода.

Выводы

1. Катод с поджигающим устройством может давать большие (порядк 1000 А) импульсные токи. Плотность тока в пучке достигает при это 10^5—10^3 А см$^{-2}$. Катод может работать в широком диапазоне напряжени (10 ÷ 300 kV) и давлений ($10^{-2} \div 10^{-6}$ мм рт. ст.) как в режиме одиночны импульсов, так и в периодическом режиме. При более низких начальны напряжениях (3 ÷ 8 kV) поджигающий промежуток после 300 000 и

пульсов замыкается мостиком из металла, и поджигающее устройство перестает работать. Ликвидация мостика может быть достигнута подачей на трубку более высокого напряжения или закорачиванием ограничивающего сопротивления R_2, т. е. путем пропускания через поджигающий промежуток большого тока.

2. Электронооптические свойства катода с поджигающим устройством определяются двумя электрическими полями: внутренним и внешним. Внутреннее поле создается катодным падением в промежутке K_1—K_2. Действие его локализовано вблизи поверхности катода K_1. В этом поле электроны основного пучка приобретают большую радиальную скорость. Фокусирующим полем является внешнее поле, конфигурация его определяется геометрией поджигающего электрода.

3. Экспериментально установлена возможность управления интенсивным пучком электронов с амплитудой тока в импульсе порядка 1000 А и предложен электронооптический метод расчета диаметра пучка, созданного холодным катодом с поджигающим устройством.

4. Показано, что фокусирующие свойства катода с поджигающим устройством мало зависят от напряжения на трубке.

5. Выяснена роль дополнительного фокусирующего поля, возникающего при изменении глубины погружения катода K_1 в шейке электрода K_2.

6. Высокие эмиссионные свойства, стойкость при больших плотностях тока и высоких напряжениях, экономичность, а также возможность фокусировки пучка электронов большой плотности в импульсном режиме позволяют сделать заключение, что холодные катоды с поджигающим устройством найдут широкое применение в импульсной технике.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Рейхрудель Э. М., Кустова А. В., Зимелев А. Г., ЖТФ, 24, 1179 (1954).
2. Спивак Г. В., Прилежаева И. Н., Груз Э. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 15, 409 (1951).
3. Рейхрудель Э. М., Смирницкая Г. В., Борисенко А. И., Радиотехника и электроника, 1, 253 (1956).
4. Рейхрудель Э. М., Санин А. А., Титова Т. А., ЖТФ, 21, 746 (1951).
5. Рейхрудель Э. М., Титова Т. А., Труды Совещания по катодной электронике, стр. 134.— Изд. АН УССР, Киев, 1951.
6. Березовский Б. М., Дипломная работа, МГУ, 1952.
7. Dyke W., Trolan J., Phys. Rev., 89, 799 (1953); Dolan W., Dyke W., Phys. Rev., 95, 327 (1954).
8. Брюхе Э., Рекнагель А., Электронные приборы.— ГЭИ, М., 1949.
9. Кустова А. В., Рейхрудель Э. М., ЖТФ, 24, 2183 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Н. Б. РОЗАНОВА и В. Л. ГРАНОВСКИЙ

ЯВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОДАХ ПРИ МОЩНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПРОБОЕ В ВЫСОКОМ ВАКУУМЕ

(*Краткое содержание доклада**)

Докладываемая работа посвящена исследованию механизма возникновения мощного электрического пробоя высоковакуумного промежутка. Под пробоем подразумевается возникновение в промежутке самостоятельного тока с падающей вольт-амперной характеристикой в конечной стадии процесса. Мы ограничимся рассмотрением промежутков с твердыми, химически простыми, не активными, хорошо обезгаженными электродами с приблизительно равной напряженностью поля на обоих.

Сущность начальной и заключительной стадий процесса пробоя в вакууме различна. Природа последней стадии, повидимому, не вызывает сомнений — это дуга в парах материала электродов, сопровождающаяся плавлением, испарением и переносом вещества в виде пара и брызг. О начальной стадии процесса до сих пор не сложилось единого мнения (см., например, [1—6]).

Опыты производились при конфигурации промежутка: катод — полусфера ϕ 10—12 мм, анод — плоскость; оба электрода полированные, расстояние между электродами d менялось в пределах $0{,}1 \div 3{,}0$ мм. Измерения производились при откачке и вымораживании ртути после длительного прогрева электродов электронной бомбардировкой. Давление посторонних газов не превышало $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Напряжение на промежуток подавалось либо длительно (и тогда измерялось шаровым разрядником), либо короткими импульсами, в этом случае напряжение пробоя определялось по осциллограмме.

Для контроля методики была снята зависимость $U_{\text{проб}}$ от d при электродах из железа и молибдена ($d = 0{,}3 \div 3$ мм и $U = 50 \div 160$ kV). Оказалось, что $U \approx k\sqrt{d}$, что в пределах точности опыта совпадает с зависимостью, найденной Крэнбергом [5] при обработке данных разных авторов.

Нами были исследованы: 1) зависимость напряжения пробоя промежутка от вещества анода, для чего сравнивались $U_{\text{проб}}$ промежутков, отличающихся только материалом анода; 2) интенсивность рентгеновского излучения этих промежутков в предпробойной стадии. Аноды делались из Cu, Fe, Ni, W, Mo, Al и графита.

Измерения показали, что пробивное напряжение вакуумных промежутков с разными материалами анода растет в следующем порядке: графит, Al, Cu, (Fe, Ni), Mo, W. Эта последовательность не меняется при изменении длины промежутка и материала катода. В порядке возрастания выхода рентгеновского излучения на единицу силы тока при заданном напряжении материалы анодов располагаются в следующей последовательности: графит, Cu, Fe, Mo, W. Значения выхода излучения в случаях графитового и вольфрамового анодов различались между собой на порядок.

---

* Подробная статья опубликована в ЖТФ, 26, 489 (1956).

Отсюда следует, что электрическая прочность вакуумного промежутка не падает, а, наоборот, растет с ростом выхода рентгеновского излучения в предпробойной стадии. Поскольку усиление рентгеновского излучения не способствует пробою промежутка, нужно считать рентгеновское излучение фактором сопутствующим возникновению пробоя, но не его причиной.

Возрастание электрической прочности промежутка ($U_{\text{проб}}$) идет параллельно возрастанию механической прочности материала анода, если последнюю характеризовать модулем Юнга. Это может быть согласовано лишь с гипотезой возникновения пробоя, выдвинутой Крэнбергом [5], при дополнении ее предположением об отрыве кусочков материала от анода электрическим полем.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Цитированная литература

1. Snoddy L. B., Phys. Rev., **37**, 1678 (1931).
2. Bareford C. F., Phil. Mag., **20**, 825 (1935).
3. Bertein F., C. R., **222**, 64 (1946).
4. Trump I. G., Van de Graaf R. I., J. Appl. Phys., **18**, 327 (1947).
5. Cranberg L., J. Appl. Phys., **23**, 518 (1952).
6. Dyke W. P., Trolan J. K., Phys. Rew., **89**, 799 (1953).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Н. Б. РОЗАНОВОЙ И В. Л. ГРАНОВСКОГО

Н. Д. Моргулис.— Можно ли гарантировать, что результат зависит от материала электродов, а не от их обработки?

Н. Б. Розанова.— Катоды обрабатывались по возможности одинаково. Существенно, что $U_{\text{проб}}$ промежутков с разными анодами меняются одинаково с материалом анода при разных d и материалах катода.

А. З. Шакиров.— Какова величина напряжения пробоя разрядного промежутка?

Н. Б. Розанова.— Промежуток в 2 мм пробивался при U от 85 до 121 kV в зависимости от материала анода.

А. И. Вишневский.— Какие прикладывались напряжения?

Н. Б. Розанова.— Мы работали с импульсным и постоянным напряжениями.

М. А. Брук.— Не измерялась ли зависимость пробивного напряжения от температуры электродов?

Н. Б. Розанова.— Зависимость от температуры специально не изучалась, но до температуры желтого каления такой зависимости мы не наблюдали.

Г. В. Спивак.— Возможно ли повысить $U_{\text{проб}}$ промежутка, нанося на электрод покрытие из другого металла, например хромируя его поверхность.

Н. Б. Розанова.—Мы не исследовали, меняется ли $U_{\text{проб}}$ промежутка при нанесении другого материала в виде тонкого слоя. Нужно иметь в виду, что при таком покрытии существенную роль может играть прочность его сцепления с подложкой.

В. Л. Грановский.— Механизм пробоя в вакууме не следует считать одинаковым во всех случаях. В зависимости от условий одни факторы могут стать основными, другие — отойти на второй план.

Так, в промежутках, имеющих конфигурацию автоэлектронного проектора (катод — острие, анод — сфера большого радиуса), пробой, как установил Дайк, есть результат разогревания катода током холодной эмиссии. В этом специальном случае, когда поле у анода на несколько порядков слабее, чем у катода, отрыв полем частиц от анода, очевидно, не может играть роли.

В случае промежутков обычной конфигурации, но при малых расстояниях ($\ll$1 мм), исследованном Джермером, основными причинами пробоя являются, повидимому, холодная эмиссия катода и разогрев противолежащих участков анода с испарением анодного вещества. Отрыв кусочков обоих электродов полем здесь имеет место; в некоторых случаях он приводит к образованию мостиков между электродами, которые наблюдались в опытах Стекольникова. Но приводить к образованию облач-

ка пара этот процесс в данном случае не может, так как полное напряжение на таких коротких промежутках незначительно. В обоих случаях условием пробоя является $E_к \approx 10^6$ V см$^{-1}$ = const.

В отличие от этого при пробое длинных промежутков обычной конфигурации $E_к \neq$ const, что показывают данные различных опытов вплоть до d порядка метров и U порядка мегавольт. E падает до $1 \cdot 10^5$ V см$^{-1}$ уже при d порядка сантиметра. Сомневаться в «эффекте полного напряжения» нет оснований; вопрос может идти только о его объяснении. Гипотеза Крэнберга кажется вероятной; в свете результатов, доложенных Розановой, она требует дополнения. Произведем приближенную оценку масштабов требуемых кусочков вещества и действующих сил.

Для заполнения паром при давлении $p_п$ и плотности $\rho_п$ объема порядка d^3 нужно испарить кусочек твердого вещества, размер которого $h \approx d \left(\frac{\rho_п}{\rho_{тв}} \right)^{1/3}$. Если $p_п \approx 1$ мм рт. ст., $T_п \approx 3 \cdot 10^3$ °K, $d \approx 1$ мм, то $h \approx 3 \div 5 \mu$; если $p_п \approx 1$ ат, то $h \approx 30 \div 50 \mu$.

Возможен ли отрыв такого кусочка электрическими силами? В однородном поле разрыв материала с сопротивлением разрыву F_1 кг см$^{-2}$ требует напряженности электрического поля $E_{кр}$ (V см$^{-1}$) $= 1{,}5 \cdot 10^6 \sqrt{F_1}$; это дает в случае: графита — $E_{кр} \approx 2 \cdot 10^7$ V см$^{-1}$, меди — $E_{кр} \approx 7 \cdot 10^7$ V см$^{-1}$, вольфрама — $1{,}6 \cdot 10^8$ V см$^{-1}$. Макроскопические значения $E_{проб} \approx 10^5$—10^6 V см$^{-1}$, т. е. на один-два порядка меньше $E_{кр}$. Но отрыв кусочков порядка микрон облегчается тем, что: 1) E на микроостриях может быть на один порядок выше, чем $\overline{E}$; 2) F_1 в отдельных участках может быть меньше $\overline{F_1}$ за счет микродефектов (микротрещин) и предварительного нагрева материала электронной бомбардировкой. Наконец, $E < E_{кр}$ может вызвать в металле микротрещину, которая с течением времени может разрастись и привести к отрыву куска металла.

Разгон такого куска до энергии, достаточной для его полного испарения, требует напряжения $U \approx 10^5$ V.

Отсюда видно, что при объяснении пробоя в вакууме пондеромоторные действия электрического поля могут иметь не меньшее значение, чем вызываемая им эмиссия.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

У. А. АРИФОВ и А. Х. АЮХАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ ЭМИССИИ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БОМБАРДИРОВКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Введение

Исследованию вторичной эмиссии под действием положительных ионов посвящено несколько десятков работ. В этих работах определялись значения коэффициентов вторичной ионно-электронной эмиссии (γ) и вторично-ионной эмиссии (K) в зависимости от природы, энергии, потенциала ионизации, угла падения первичных ионов, состояния и температуры мишени. Исследовались пороги этих эмиссий. Кроме того, подвергались тщательному исследованию максимальная энергия и распределение вторичных частиц по энергиям. До последнего времени не было никаких сомнений в наличии вторичной ионно-электронной эмиссии с «чистых» металлических поверхностей.

Подавляющее большинство авторов [1—10] утверждают, что существует зависимость γ от энергии первичных ионов. Многие авторы [3—5, 9—13] наблюдали зависимость γ от количества адсорбированных атомов на поверхности мишени или уменьшение γ с повышением температуры мишени. Некоторые из них [6] утверждали, что влияние температуры мишени на γ отсутствует, или говорили даже, что γ увеличивается с повышением температуры мишени [14].

До сих пор не выяснен вопрос о пороге вторичной ионно-электронной эмиссии с чистых металлов. По данным [14], этот порог находится вблизи энергии бомбардирующих ионов 10 ÷ 20 eV; по данным [1], он достигает 100 ÷ 200 eV; по данным [9], при энергии ионов ~1000 eV γ меньше 1%; по утверждению [10], эмиссия отсутствует при энергии первичных ионов вплоть до нескольких килоэлектронвольт.

В литературе нет достоверных данных об абсолютном значении коэффициента вторично-ионной эмиссии K. Утверждается, что K для любой пары сталкивающихся частиц не больше 10% [1, 13—17]. В последних работах [10, 18] указано, что этот коэффициент доходит до 20%, но по нашим данным [9 19] для энергии первичных ионов $E \approx 200$ eV $K \approx 40\%$.

Не ясен вопрос о зависимости K от температуры мишени. Например, авторы [10, 18] считают, что температура мишени имеет решающее значение, а авторы [6, 9, 20] утверждают о независимости K от температуры.

До сих пор спорным был вопрос о зависимости K от энергии первичных ионов. Например, большинство авторов [1, 6, 10, 12, 13, 18] считают, что этот коэффициент не зависит от энергии первичных ионов, авторы [5] утверждают прямую зависимость, мы [9] считаем, наоборот, что существует обратная зависимость от энергии первичных ионов.

В настоящее время нет также достоверных данных о влиянии потенциала ионизации (U_i) бомбардирующих ионов и работы выхода поверхности (φ), а также соотношения масс сталкивающихся частиц на коэффициент K.

Не исследованы раздельно собственно вторичная эмиссия и, повидимому, неизбежно сопровождающая ее при высокой температуре поверхностная ионизация.

Недостаточно изучено явление нейтрализации и адсорбции бомбардирующих мишень ионов в связи с поверхностной ионизацией и катодным распылением и испарением этих частиц.

Почти не исследованы вопросы проникновения бомбардирующих ионов в глубь мишени и возможной их диффузии к поверхности мишени в зависимости от параметров сталкивающихся частиц.

До сих пор термин вторичная ионно-ионная эмиссия не уточнен. Все ионы, покидающие поверхность мишени в момент удара бомбардирующих ионов, независимо от условий взаимодействия и возникновения, называются вообще «вторичными ионами», или отраженными ионами [10, 18].

Отсутствие совпадающих результатов в исследованиях вторично-эмиссионных свойств чистых металлов, возникающих под действием бомбардировки положительными ионами, наводит на мысль о наличии некоторых неконтролируемых факторов, проявляющихся в работах различных исследователей различным образом.

Естественно было предположить, что таким фактором является существование недостаточно чистых, неодинаковых условий на исследуемой поверхности. На вторично-эмиссионные свойства исследуемых поверхностей могли оказывать существенное влияние как способы первоначальной очистки мишени, так и могущие возникнуть во время опытов (путем адсорбции остаточных газов и паров из вакуума и адсорбции самих ионов первичного пучка, бомбардирующих поверхность мишени) загрязнения.

Естественно ожидать, что полученные в таких условиях результаты измерений вторично-эмиссионных свойств металлов будут значительно отличаться от таковых для действительно чистых поверхностей. Отсутствие контроля степени загрязнения исследуемой поверхности и искажения, вносимые во времени остаточными газами и самим пучком первичных ионов путем адсорбции, разные в работах разных авторов, приведут к тому, что и результаты исследований одних и тех же мишеней при бомбардировке одними и теми же ионами будут различны у различных исследователей.

Настоящая работа посвящена описанию результатов экспериментального исследования γ и K с относительно чистых металлов W, Ta, Mo при бомбардировке ионами Li, Na, K, Rb и Cs, с энергией первичных ионов в пределах 150 ÷ 1000 eV, гальванометрическими и осциллографическими методами.

Методика гальванометрических исследований вторичной эмиссии с металлических поверхностей

Все гальванометрические и осциллографические измерения проводились в приборе, представленном на рис. 1.

Прибор состоял из источника и приемной части. Источником ионов служила накаленная спираль *1*, помещенная над чашкой *2* с щелочно-галоидной солью. Пары соли путем поверхностной ионизации на спирали давали ионы, которые затем ускорялись полем спираль—корпус. Пучок ионов, прошедший через щель, отделялся от нейтральных частиц, фокусировался и направлялся на мишень цилиндрическим конденсатором *4*. Приемная часть прибора состояла из экранирующего цилиндра *5* с двумя диафрагмами для входа пучка первичных ионов, коллектора *6* для приема вторичных токов и мишени *7*. Мишень представляла собой полоску исследуемого металла размером примерно $30 \times 5 \times 0{,}03$ мм.

В работе особое внимание мы уделяли чистоте условий на поверхности мишени. Откачка прибора производилась двухступенчатым ротационным насосом предварительного вакуума и двухступенчатым диффузионным паромасляным насосом. Качество вакуума проверялось ионизационным манометром. После достижения вакуума 10^{-6} мм рт. ст., сопровождавшегося обычно нагреванием стенок стеклянных частей установки и обезгажива-

нием токами высокой частоты металлических частей прибора, мы приступали к очищению мишени. Для этого последняя нагревалась до высокой температуры путем пропускания через нее тока. Нагрев длился несколько дней при обязательном наличии в ловушках вакуумной установки жидкого азота.

Указателями степени чистоты мишени являлись: 1) получение для коэффициента вторично-ионной эмиссии K определенного воспроизводимого значения при определенной энергии первичных ионов (например получение значения $K \approx 30\%$ почти для всех щелочных ионов на W, Ta, Mo при начальной энергии ионов 400 eV), 2) отсутствие ионно-электронной эмиссии с поверхности холодной или нагретой до порога термоионной эмиссии мишени при бомбардировке ее положительными ионами щелочных элементов.

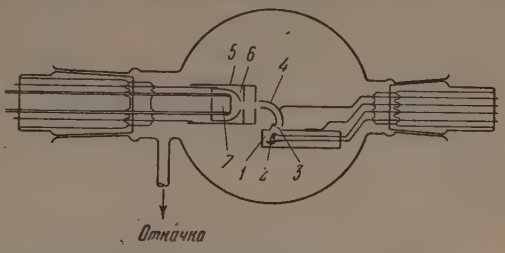


Рис. 1. Схема вакуумного прибора: *1* — спираль, *2* — чашка с щелочно-галоидной солью, *3* — щель, *4* — цилиндрический конденсатор, *5* — экранирующий цилиндр с двумя диафрагмами, *6* — коллектор, *7* — мишень

В самом деле, если мишень не очищена достаточно хорошо, то K при заданных выше условиях остается в пределах до 20% и появляется вторично-электронная эмиссия. После достаточно хорошей очистки мишени K получается равным приблизительно 30% и дальше не изменяется при сколь угодно длительном времени очистки мишени при высокой температуре. Если дать остыть мишени хотя бы на короткое время, в результате адсорбции части бомбардирующих ионов, газов и паров из вакуума условия на поверхности мишени очень быстро меняются, коэффициент вторично-ионной эмиссии уменьшается и появляется вторично-электронная эмиссия с адсорбированных пленок.

Из-за невозможности устранения влияния адсорбции газов и паров из вакуума и самого пучка первичных ионов при низких температурах мишени все измерения вторичной эмиссии с чистой поверхности во всех наших гальванометрических опытах проводились при температуре около порога появления термоэлектронной эмиссии для данной мишени.

После подготовки мишени к измерениям ионный пучок подавался к поверхности мишени только при измерениях и на время, не превышающее нескольких периодов измерительного гальванометра. Перед каждым измерением отдельных точек кривой мишень прокаливалась при высокой температуре (до 2500° K) сначала более длительное время (3—4 мин), а затем непосредственно перед измерением еще несколько раз кратковременно. Понизив температуру мишени до нужного значения и подавая пучок путем приложения соответствующего потенциала на внешнюю обкладку цилиндрического конденсатора, мы производили измерения.

Измерения проводились зеркальным гальванометром чувствительностью по току $6 \cdot 10^{-10}$ A мм$^{-1}$ м$^{-1}$ с периодом 5 сек и электрометром чувствительностью 10^{-12} A мм$^{-1}$ м$^{-1}$.

Вторичные и суммарные токи измерялись обычной схемой гальванометрического метода измерения вторичных процессов.

Влияние адсорбированных пленок на величину вторичной эмиссии

В процессе измерений K на холодной вольфрамовой мишени было выяснено, что приложение между мишенью и коллектором небольшого по величине потенциала (30 ÷ 50 V) в самом начале опыта, когда мишень еще чистая, оказывается недостаточным для полной задержки вторичных

ионов. Включенный в цепь коллектора гальванометр вначале неизменно показывает ток положительных ионов, величина которого уменьшается с увеличением задерживающего ионы поля. С течением времени ток через гальванометр постепенно переходит через нуль, и уже при напряжении 10 ÷ 20 V между мишенью и коллектором, тормозящим ионы, электронный ток достигает насыщения.

Таким образом, на поверхности первоначально чистой мишени во время опыта протекает какой-то процесс, который приводит к уменьшению энергии вторичных ионов и, одновременно, к появлению и возрастанию вторичных электронных токов.

Для изучения этого явления были сняты временные кривые вторично-электронной эмиссии при различных температурах мишени.

На хорошо очищенную путем продолжительных и многократных прокаливаний при высокой температуре и оставленную при температуре

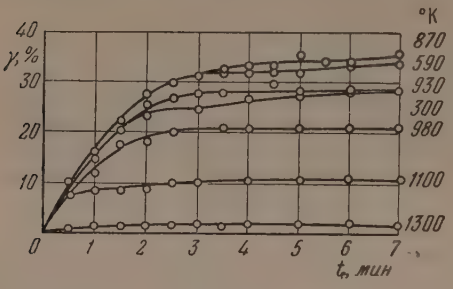


Рис. 2

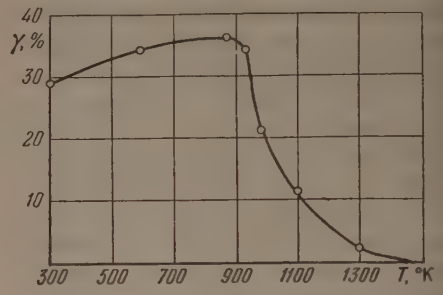


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость вторично-электронной эмиссии с адсорбированных пленок цезия, нанесенных на предварительно очищенный тантал, бомбардируемый положительными ионами Cs, от времени при различных температурах мишени

Рис. 3. Перестроенная из рис. 2 кривая зависимости токов насыщения вторично-электронной эмиссии с равновесных пленок, нанесенных на предварительно очищенный тантал, при бомбардировке положительными ионами Cs от температуры мишени

опыта мишень подавался пучок первичных ионов. Между мишенью и коллектором прикладывалось полностью тормозящее вторичные ионы поле (подбираемое опытным путем так, чтобы в начальный момент подачи пучка первичных ионов гальванометр, включенный в цепь коллектора, не обнаруживал ионный ток).

Наблюдение величины вторично-электронной эмиссии во времени для всех использованных нами ионов и мишеней показывало возрастание электронной эмиссии.

Временные кривые вторично-электронной эмиссии при бомбардировке ионами цезия танталовой мишени при различных температурах последней приведены на рис. 2.

Как видно из рисунка, все кривые, снятые при определенном значении температуры, обнаруживают соответствующее этому значению температуры насыщение, причем величина γ в области насыщения с повышением температуры сначала увеличивается, а затем уменьшается. Однако существует оптимальная температура, в данном случае 870° K (соответствующая оптимальной плотности адсорбированной пленки), при которой получается максимальная эмиссия.

На рис. 3 приведена перестроенная из рис. 2 кривая зависимости γ в области насыщения вторично-электронной эмиссии от температуры мишени. Кривая показывает, что при высоких температурах (при температурах около порога появления термоэлектронной эмиссии ~1350° K) вторично-электронная эмиссия с танталовой мишени ничтожно мала ($\gamma < 1\%$).

Таким образом, можно утверждать, что наличие на поверхности исследуемой мишени адсорбированной пленки является главной причиной

появления вторично-электронной эмиссии. А факт ничтожной малости этой эмиссии при высоких температурах мишени ($\gamma < 1\%$) позволяет сделать вывод, что испускание электронов металлами под действием бомбардировки положительными ионами не является свойством самих этих металлов, а вызывается образованием на их поверхности адсорбированных пленок.

Наблюдение вторичных ионных токов с адсорбированного слоя во времени показывает наличие влияния адсорбированных пленок также и на величину самой вторичной ионной эмиссии. Но в этом случае закономерности более сложны и нами разобраны в работах [9, 19].

Приведенные экспериментальные данные показывают, что для изучения вторично-эмиссионных свойств металлов необходимо иметь их в чистом виде и исключить возможность образования на исследуемой поверхности адсорбированных пленок. Наиболее благоприятные условия в отношении исключения образования адсорбированных пленок создаются при высокой температуре мишени, так как при этом «время жизни» адсорбированных атомов на поверхности очень мало [21, 22], и поэтому равновесные покрытия на поверхности исследуемых мишеней будут незначительны.

Гальванометрическое исследование вторичной эмиссии с металлических поверхностей при высокой температуре

Для изучения вторичных явлений при высокой температуре мишеней мы снимали вольт-амперные характеристики в случае бомбардировки поверхности чистого тантала ионами натрия, калия, рубидия и цезия разных энергий при температуре мишени 1350° K.

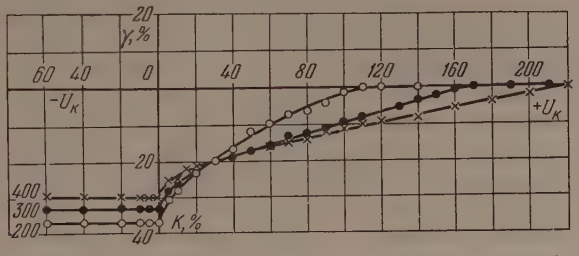


Рис. 4. Семейство кривых, аналогичных вольт-амперным характеристикам вторичной эмиссии чистого, нагретого до 1350° K тантала, бомбардируемого положительными ионами Na с энергией первичных ионов 200, 300 и 400 eV

На рис. 4 приведено семейство кривых, подобных вольт-амперным характеристикам, так как ординаты пропорциональны вторичным токам. Это семейство получено при бомбардировке танталовой мишени ионами Na с энергиями 200, 300 и 400 eV. Из этого рисунка видно: 1) вторичная ионно-электронная эмиссия при температуре мишени ~1350° K неизмеримо мала ($\gamma < 1\%$), 2) имеет место линейная зависимость между предельной энергией вторичных и энергией первичных ионов. Однако коэффициенты пропорциональности для ионов разных щелочных металлов оказались разными и показывали определенную зависимость от массы бомбардирующих ионов. На рис. 5 приведено семейство кривых, полученных при бомбардировке нагретой до ~1350° K танталовой мишени ионами Na, K, Rb и Cs с энергией 400 eV. Как видно из этого рисунка, предельные энергии вторичных ионов уменьшаются с увеличением массы бомбардирующих ионов. Измерения показывают, что такая зависимость предельных энергий вторичных ионов от энергии и массы первичных ионов (рис. 4 и 5), как уже было сообщено раньше [9, 10, 19], оказалась совпадающей, в пределах

погрешности опыта, с известным выражением для упругого соударения ионов с отдельными атомами мишени.

Эти кривые дают представление также о распределении вторичных ионов по энергиям. Как видно из рис. 5, часть вторичных ионов имеет непрерывный спектр энергий от тепловых до предельно больших значений, определяемых законом упругих соударений. Такой результат трудно объяснить, если предположить, что вторичные ионы рассеиваются путем однократных соударений только с поверхностными атомами мишени. Получающееся на опыте непрерывное распределение вторичных ионов по энергиям, напротив, дает больше оснований предполагать, что первичные ионы в основном претерпевают многократные столкновения с атомами мишени, находящимися на глубине нескольких атомных слоев.

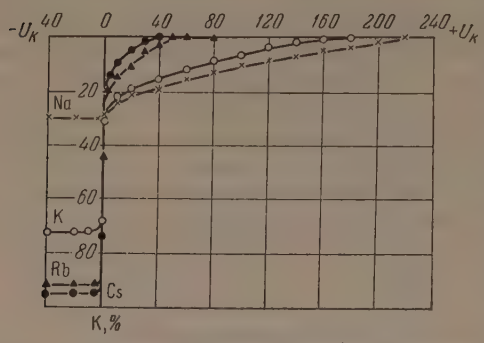


Рис. 5. Кривые вторичной эмиссии чистого, нагретого до 1350° K тантала, бомбардируемого положительными ионами Na, K, Rb и Cs с энергией всех первичных ионов 400 eV

Из кривых рис. 5 видно также, что значения K при бомбардировке тантала для всех ионов щелочных элементов при одинаковых энергиях первичных ионов почти одинаковы и равны ~30%. Из этих же кривых также видно, что при высоких температурах мишени вторично-ионная эмиссия при бомбардировке ионами K, Rb и Cs (за исключением Na) велика, но различна для разных ионов (например для ионов калия она составляет ~72%, для ионов Rb — около 91% и для ионов Cs достигает 96%). Эти «вторичные» ионы, возникающие при высокой температуре мишени, обладают только тепловыми скоростями. При понижении температуры мишени ниже некоторого значения эти «вторичные» ионы с тепловыми скоростями исчезают полностью.

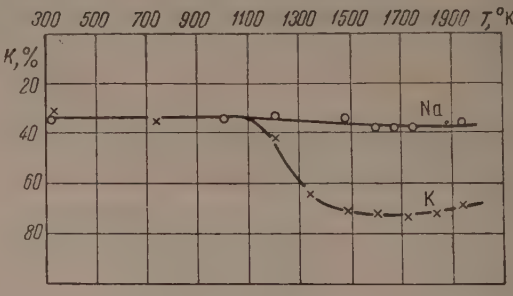


Рис. 6. Зависимость коэффициента вторично-ионной эмиссии с чистого W от температуры при бомбардировке его положительными ионами Na и K с энергией 560 eV

На рис. 6 приведена зависимость коэффициента вторично-ионной эмиссии с чистого вольфрама от температуры мишени при бомбардировке вольфрама ионами Na и K.

Из этих кривых следует, что до ~1100° K вторичные ионы в основном состоят из рассеянных первичных ионов (~30%), а с повышением температуры мишени, начиная с 1100° K, происходит возрастание вторично-ионной эмиссии для калия, в то время как для ионов Na такого рода возрастание при этих условиях совершенно незначительно.

Сопоставляя результаты приведенных кривых (рис. 5 и 6), можно сделать заключение, что при высоких температурах мишени в составе вторично-ионной эмиссии, возникающей при бомбардировке ионами K, Rb и Cs, появляется некоторая группа «вторичных» ионов с тепловыми скоростями; количество этих ионов определяется соотношением между работой выхода поверхности мишени φ и потенциалом ионизации бомбардирующего иона U_i и зависит от температуры мишени.

Естественно предположить, что часть ионов, если ими производится

бомбардировка, отскакивает от мишени, расходуя на это часть своей первоначальной энергии, тогда как другая часть ионов теряет всю свою первоначальную энергию и адсорбируется на мишени. При высоких температурах мишени эти атомы будут испаряться в виде ионов и в виде нейтральных атомов. Испаряющиеся ионы будут обладать, во-первых, тепловыми скоростями и, во-вторых, некоторой инерцией по отношению к первичному пучку ионов, так как статистическое время жизни адсорбированных атомов на поверхности, определяющееся теплотой адсорбции и температурой мишени, будет изменяться в зависимости от температуры от многих часов до долей микросекунды.

Таким образом, можно утверждать, что при высокой температуре мишени в случае $U_i < \varphi$ вторично-ионная эмиссия состоит из рассеянных и испарившихся ионов.

Осциллографические исследования вторичной эмиссии с металлических поверхностей

Как было выяснено гальванометрическими исследованиями, для получения правильных представлений о вторичных процессах с чистых металлов под действием бомбардировки положительными ионами необходимо соблюдение целого ряда условий, обеспечивающих чистоту исследуемой поверхности. Поэтому, кроме применения весьма чистых по составу металлов и обезгаживания их в высоком вакууме путем интенсивного нагревания и применения ионного пучка, освобожденного от примесей нейтральных частиц, необходимо также не допускать загрязнения исследуемой поверхности во время опытов за счет адсорбции на ней части бомбардирующих ионов, а также остаточных газов из объема прибора. Этого можно достичь улучшением вакуумных условий и производством измерений при высокой температуре. При низких же температурах мишени всегда будет иметь место загрязнение этой поверхности самим пучком первичных ионов. Чтобы свести последнее к минимуму при низких температурах, можно уменьшать величину первичного ионного тока или сокращать продолжительность воздействия ионного пучка на мишень, производя при этом измерения первичных и вторичных токов безинерционным прибором с автоматической регистрацией. Последний прием, при котором уменьшение влияния адсорбционных эффектов достигалось резким сокращением времени бомбардировки мишени, оказался не только более удобным в экспериментальном отношении, но и более совершенным с принципиальной стороны.

Разработанный авторами совместно с С. В. Стародубцевым для исследования вторичных процессов метод двойной модуляции [20], удовлетворяющий приведенным выше условиям, позволяет осуществлять скоростное изучение кривых распределения вторичных частиц по энергиям и коэффициентов вторичной ионной, ионно-электронной и электронно-электронной эмиссий в неизменных условиях опытов. При помощи этого метода удается также определять инерционные компоненты вторичных токов от безинерционных, модулированные вторичные токи от немодулированных и получать, таким образом, осциллограммы, наиболее полно характеризующие основные параметры вторичных явлений.

Сущность метода двойной модуляции заключается в следующем: первичный пучок ионов (полученный путем поверхностной ионизации молекул щелочных и щелочно-земельных металлов или из газового разряда), ускоренный полем нить—корпус источника, попадает в цилиндрический конденсатор, где очищается от нейтральных атомов и модулируется по интенсивности генератором прямоугольных импульсов с частотой 500÷÷1000 Hz(первая модуляция) и направляется на мишень. Ток вторичной эмиссии с мишени собирается коллектором, потенциал которого по отношению к мишени модулируется генератором пилообразных напряжений с частотой 25 Hz (вторая модуляция). Этот ток подается на вход верти-

кального усилителя осциллографа, горизонтальная развертка которого синхронизирована с генератором пилообразных импульсов.

Если процесс вторичной эмиссии безинерционен, то каждый импульс первичного пучка ионов, в зависимости от того, при какой величине и знаке напряжения между мишенью и коллектором он достигает мишени, дает импульс вторичного тока различной величины и направления (ионной или электронной), который будет отмечаться вертикальным отклонением луча осциллографа. Так как обычно частота прямоугольных импульсов выбирается во много раз большей, чем частота пилообразных импульсов, то за время изменения напряжения между мишенью и коллектором или, что то же самое, за время одной развертки мы будем иметь множество таких импульсов. Очевидно, что огибающая вершин этих импульсов дает зависимость вторичных токов от напряжения между мишенью и коллектором. Горизонтальная прямая линия, соответствующая положениям луча в момент отсутствия первичного тока на мишень, будет отмечать нулевую линию, отделяющую значения вторичных ионных от вторичных электронных токов. В результате на экране осциллографа будет автоматически воспроизводиться неподвижная вольт-амперная характеристика вторичных токов.

На рис. 7 приведен образец осциллограммы вторичной эмиссии с равновесных адсорбированных пленок рубидия на тантале при бомбардировке тантала положительными ионами рубидия с энергией 400 eV при температуре мишени 300° K.

Исследование вторичной эмиссии при низких температурах мишени

При работе гальванометрическим методом перед снятием показаний приборов, соответствующих каждой точке кривой вторичной эмиссии ($\gamma(U_к)$ и $K(U_к)$), приходилось проводить тщательную вакуумную очистку мишени прокалкой ее при высокой температуре. За время измерения одной точки гальванометрическим методом можно снять, пользуясь осциллографической методикой, несколько десятков кривых вторичной эмиссии. Поэтому очистку и прокалку мишени нам было достаточно проводить один раз перед снятием всей кривой осциллографическим методом. Методика подготовки мишени совпадала с описанной выше.

Если покрытую пленкой мишень, для которой получается указанная на рис. 7 вольт-амперная характеристика, очистить прогреванием и затем немедленно (сразу после охлаждения) снять вольт-амперную характеристику, то картина окажется сильно измененной.

На рис. 8 приведена осциллограмма, полученная при бомбардировке чистой холодной вольфрамовой мишени ионами Rb с энергией 300 eV. Из рисунка видно, что с такой чистой холодной металлической поверхности вторичной электронной эмиссии нет, вторичные ионы имеют непрерывный спектр энергий от тепловых до некоторых предельно больших значений.

Таким образом, при низких температурах мишени, при условии ее достаточной чистоты, имеют место те же закономерности, которые были установлены гальванометрическими исследованиями при высоких температурах мишеней.

В отличие от опытов, проводимых при высоких температурах мишени, когда эти закономерности соблюдаются во все время опыта, при низких температурах они обнаруживаются только в самом начале опыта, когда влиянием образующихся на поверхности загрязнений можно пренебречь. С течением времени на исследуемой холодной поверхности накапливаются различные загрязнения и в форме получающихся осциллограмм происходят значительные изменения.

На рис. 9 приведены осциллограммы, снятые через некоторые (не равные) промежутки времени при непрерывном воздействии первичных ионов Rb на предварительно очищенную и охлажденную поверхность W,

т. е. в процессе возникновения и образования на чистой поверхности вольфрама пленки Rb и остаточных газов из вакуума. Осциллограммы показывают, что с чистой поверхности W вторичной электронной эмиссии почти нет (рис. 9, *а*), но с течением времени она появляется и растет с ростом плотности образующейся пленки (рис. 9, *б*, *в*, *г*).

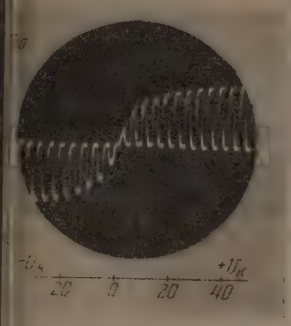


Рис. 7

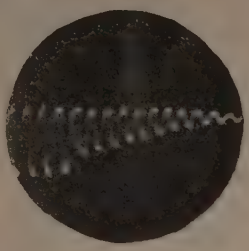


Рис. 8

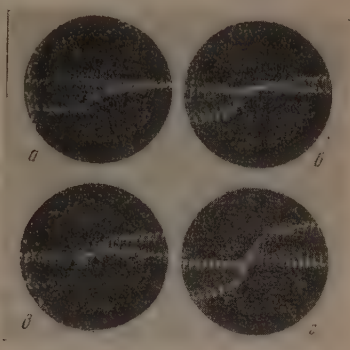


Рис. 9

Рис. 7. Осциллограмма вторичной эмиссии с равновесных адсорбированных пленок Rb на чистой холодной (300° K) мишени из тантала, бомбардируемой положительными ионами Rb с энергией 400 eV

Рис. 8. Осциллограмма вторичной эмиссии, полученная при бомбардировке чистой холодной вольфрамовой мишени ионами Rb с энергией 300 eV

Рис. 9. Изменение формы осциллограммы вторичной эмиссии с предварительно очищенной и охлажденной (до 300° K) поверхности W, бомбардируемой ионами Rb с энергией 300 eV, в зависимости от изменения плотности покрытия поверхности мишени атомами Rb

Можно было также убедиться в аналогичном, но обратном действии на получающиеся картины повышения температуры мишени. Если, получив аналогичную рис. 9, *г* и рис. 7 осциллограмму, постепенно повышать температуру мишени, то получающиеся при этом формы кривых будут постепенно в обратном порядке переходить от формы, изображенной на рис. 9, *г*, к виду, получающемуся от чистой поверхности (рис. 9, *а*).

Таким образом, можно считать, что осциллографическим методом при низких температурах мишени доказано, что появление интенсивной вторичной эмиссии электронов не является свойством чистых металлов. Оно вызвано образованием на чистой поверхности металлов пленок загрязнений, осаждающихся путем адсорбции на исследуемой поверхности части первичных ионов и, возможно, остаточных газов из вакуума.

Исследование вторичной эмиссии при высоких температурах мишени

Осциллографический метод двойной модуляции позволяет исследовать вторичные явления также и при высокой температуре мишеней. Использование этого метода дает возможность изучить зависимость числа безинерционно рассеянных ионов и состава вторично-ионной эмиссии от температуры мишени, а также выяснить инерционные свойства вторичных ионов.

При этих исследованиях мишень поддерживалась постоянно в накаленном до определенной температуры состоянии при постоянной величине тока накала. Условия модуляции первичного пучка и работа горизонтальной развертки осциллографа были прежними.

На рис. 10 приведены три осциллограммы, полученные при бомбардировке ионами рубидия поверхности чистого вольфрама: при комнатной температуре (*а*), при температуре ~1100° K (*б*) и при температуре ~1350° K (*в*). Правые стороны этих осциллограмм, представляющие собой интегральную картину распределения по энергиям вторичных (рассеянных) ионов,

как легко заметить, совершенно не изменялись от изменения температур мишени более чем на 1000° К.

Таким образом, величина рассеяния с чистой мишени под обратным углами ионов первичного пучка существенно не зависит от температур мишени.

Из изложенных выше результатов исследования вторичных явлени при комнатной температуре мишени следует, что часть ионов первичног пучка ($K \approx 30\%$ при $E = 400$ eV) упруго рассеивается (рис. 5), а остал ная часть ($\sim 70\%$) нейтрализуется.

В отношении нейтрализовавшейся части ионов первичного пучка мож но сделать два предположения: 1) они также рассеиваются с захвато электрона или 2) они, растеряв полностью свою энергию, адсорбируютс на поверхности мишени.

Оставляя пока открытым вопрос о возможности рассеяния нейтрали зовавшейся части ионов с захватом электрона, предположим, что част бомбардирующих ионов отскакивает от мишени безинерционно, тогда ка другая часть их адсорбируется.

Пусть теперь мишень нагрета до некоторой температуры, при которо атомы адсорбированных на поверхности щелочных элементов могут испа ряться. Адсорбированные атомы будут испаряться частично в виде ионов частично в виде нейтральных атомов. Как известно, статистическое «врем жизни» адсорбированных на поверхности атомов будет определяться теп лотой адсорбции и температурой мишени.

Во всяком случае процесс испарения ионов из адсорбционного слоя за нимает время, во много раз большее, чем однократное столкновение пер вичного иона с атомами мишени.

Несомненно, что часть ионов, отлетающая с значительными скоростями и являющаяся безинерционной при нагретой мишени, будет синхронно повторять форму модуляции первичного пучка, т. е. будет давать прямо угольные зубцы на осциллограмме. Зато адсорбированные мишенью ионы, превратившиеся в адсорбированные атомы, будут давать ионны токи за счет термической ионизации и в момент отсутствия первичного пучка. Эти токи поверхностной ионизации при прерывании импульса будут экспоненциально падать, искажая прямоугольность зубцов моду лированной осциллограммы. Кривая будет изменена различным образом при разных температурах мишени, и это даст возможность отделить без инерционно отлетающие частицы от «застрявших» ионов, испаряющихся в дальнейшем независимо от ионной бомбардировки.

Рассмотрим левые части осциллограммы рис. 10. Они показывают что вторичные ионы от чистой холодной мишени (*а*), когда испарение адсорби рованных ионов отсутствует, состоят только из рассеянных ионов, поки дающих поверхность мишени со значительными энергиями и безинерцион но, в точности повторяя форму прямоугольных импульсов модулирован ного первичного пучка ионов. При повышении температуры общий вто ричный ток ионов растет, одновременно появляется своеобразное запаз дывание; ионные токи существуют и при выключении первичного пучк ионов, изменяясь почти экспоненциально (*б*). При высоких температура мишени, как известно, «время жизни» адсорбированных атомов на поверх ности становится малым, и весь процесс испарения заканчивается та быстро, что кривые становятся опять прямоугольными (*в*). Однако вы сота ординат импульсов при этой температуре больше, и этот рост иде за счет ионов, обладающих тепловыми скоростями, что отчетливо указы вает на существование значительной группы вторичных частиц, образо ванных вследствие испарения адсорбированных атомов в виде ионов, т. е путем поверхностной ионизации.

Таким образом, и в случае осциллографических исследований пр высоких температурах мишени в составе вторичных ионов, возникающи при бомбардировке чистых металлов положительными ионами щелочны

лементов, в случае $U_i < \varphi$ обнаруживаются две группы ионов — рассеянные ионы первичного пучка и ионы, образованные путем поверхностной ионизации адсорбированных атомов.

Дальнейший анализ осциллограмм, полученных при высоких температурах мишени, показывает, что, несмотря на кажущееся полное испарение адсорбировавшейся части первичных ионов с поверхности, в первые

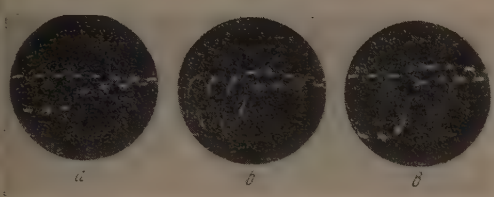


Рис. 10

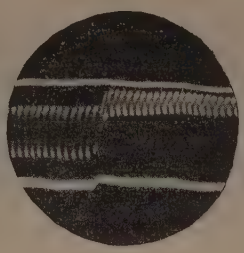


Рис. 11

Рис. 10. Осциллограммы вторичной эмиссии с чистого W, бомбардируемого ионами Rb с энергией 400 eV, при температурах мишени 300° (*а*), 1100° (*б*) и 1350° K (*в*)

Рис. 11. Три последовательно снятые осциллограммы вторичных токов с чистой вольфрамовой мишени (бомбардируемой при температуре 1350° K ионами калия с энергией 600 eV), показывающие наличие в составе вторичной ионной эмиссии ионов, образующихся за счет диффузионного выхода атомов из глубины мишени на поверхность. Верхняя осциллограмма — до подачи пучка ионов калия на мишень; средняя — после подачи ионного пучка; нижняя — сразу после отключения ионного пучка

моменты отсутствия пучка первичных ионов ионные токи с мишени полностью не исчезают. При переходе от положительных значений потенциала на коллекторе к отрицательным нулевые линии вольт-амперной характеристики всегда дают скачок (смещение), показывающий наличие немодулированного положительного ионного тока при отрицательных потенциалах на коллекторе.

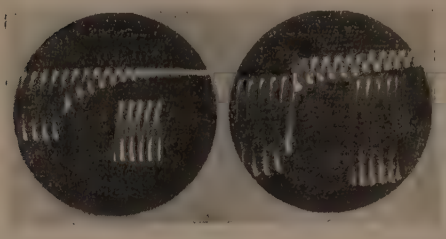
На рис. 11 приведены последовательно снятые на один кадр три осциллограммы при температуре вольфрамовой мишени ~1350° K: а) для чистой мишени без подачи первичных ионов (верхняя прямая линия), б) при постоянном воздействии на мишень модулированного пучка ионов калия (средняя линия), где видна интегральная картина распределения вторичных частиц по энергиям, и в) после отключения пучка первичных ионов (нижняя линия с изломом). Как видно из рис. 11, при переходе от положительных значений потенциала на коллекторе к отрицательным (средняя и нижняя осциллограммы) возникает немодулированный ионный ток, который отсутствовал до подачи первичного пучка и который еще сохраняется после отключения пучка первичных ионов в течение 3—4 сек (нижний снимок сделан непосредственно после отключения первичного пучка ионов).

Таким образом, при высоких температурах мишени происходит еще испарение ионов с необычно большим временем жизни. Это явление не может быть отождествлено с испарением обычных адсорбированных атомов, так как такие атомы при таких высоких температурах мишени обычно имеют «время жизни» порядка долей микросекунды.

Для выяснения причины этого явления мы поставили ряд контрольных опытов. Исследования показали, что это явление имеет место только при достаточно больших значениях энергии первичных ионов и высокой температуре мишени ($T > 1000°$ K), а также в случае, если значение потенциала ионизации бомбардирующих ионов меньше работы выхода бомбардируемой мишени.

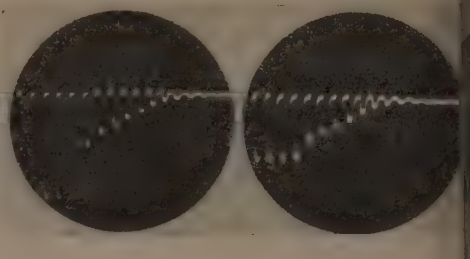
Мы проводили также исследование для выяснения зависимости этого явления от энергии первичных бомбардирующих ионов, температуры

мишени и значения $U_i - \varphi$. На рис. 12 приведены две осциллограммы, снятые при одной и той же температуре (~1300° K), при бомбардировке танталовой мишени ионами Cs с энергией 170 eV (*а*) и 570 eV (*б*). И осциллограмм видно, что испарение ионов с большим временем жизни происходит только при достаточно больших энергиях ионов первичного пучка (*б*), при энергиях же 170 eV это явление почти не наблюдается (*а*).



а *б*

Рис. 12



а *б*

Рис. 13

Рис. 12. Осциллограмма вторичной эмиссии с чистого, нагретого до 1300° K, тантала при бомбардировке его ионами цезия с энергией 170 (*а*) и 570 eV (*б*)

Рис. 13. Осциллограммы вторичной эмиссии с чистого тантала при бомбардировке его положительными ионами рубидия с энергией 170 eV при различных температурах мишени: 1300° (*а*), 300° K (*б*)

На рис. 13 приведены две осциллограммы, снятые при энергии первичных бомбардирующих ионов рубидия 170 eV (не достаточной для обнаруживания этого явления), но при различной температуре чистой танталовой мишени ~1300° (*а*) и 300° K (*б*). Как видно из осциллограммы *а*, при ~1300° K ионные компоненты вторичных токов состоят из рассеянных и испарившихся ионов; характерное смещение, свойственное для ионов больших энергий, при этих температурах не наблюдается. При температуре 300° K вторичные ионы состоят только из рассеянных ионов (*б*).

Смещение вольт-амперной характеристики, характерное для ионов больших энергий и при высоких температурах мишени для случаев $U_i < \varphi$ не наблюдается при тех же условиях для случаев $U_i > \varphi$. Например, для ионов Li и Na с энергией до 1000 eV при бомбардировке мишеней W, Ta и Mo очень трудно отличить картину, полученную при высоких температурах мишени, от аналогичной картины, полученной при комнатной температуре.

Для объяснения этого явления полезно рассмотреть общую картину распределения вторичных ионов по энергиям. Тот факт, что энергии рассеянных вторичных ионов имеют всевозможные значения — от теплових до максимально больших, определяемых упругими соударениями бомбардирующих ионов с атомами мишени, — заставляет допустить, что рассеяние ионов происходит не только в результате однократного соударения с поверхностными атомами мишени, но и в результате многократных соударений с атомами, находящимися на глубине нескольких атомных слоев.

Тогда уменьшение энергии первичных ионов до значений, меньших чем теплота испарения, будет происходить не только на поверхности мишени, но и в момент, когда они находятся на глубине нескольких атомных слоев. Следовательно, испарение этих ионов будет определяться не временем жизни обычных адсорбированных атомов на поверхности, а скоростью диффузии этих ионов из данной глубины к поверхности.

Эта группа «вторичных» ионов, очевидно, составляет часть ионов первичного пучка, сравнительно глубоко проникших в мишень. Выход их на поверхность определяется обычной тепловой диффузией, которая отличается весьма большой инерционностью.

Таким образом, осциллографический метод двойной модуляции при высокой температуре мишени обнаруживает в составе вторичной ионной эмиссии, кроме рассеянных и испарившихся ионов, еще третью компоненту — вторичные ионы, которые появляются вследствие диффузии и испарения с поверхности проникших в глубь мишени первичных ионов. В дальнейшем мы их будем называть диффузионными ионами.

Преимуществом метода двойной модуляции является еще то, что этот метод позволяет одновременно записать весь происходящий комплекс вторичных процессов для данной температуры и состояния поверхности мишени в данный момент времени, а также значение суммарного первичного ионного тока. Запись суммарного тока осуществляется путем замыкания коллектора с мишенью и отдельным фотографированием картины суммарного тока в один кадр с кривой $K(U_к)$.

На рис. 14 приведена такая осциллограмма, полученная при бомбардировке чистой танталовой мишени ионами рубидия с энергией 400 eV при температуре мишени ~1300° K. Из этой осциллограммы можно видеть отсутствие вторично-электронной эмиссии, распределение энергии вторичных ионов, существование в составе вторично-ионной эмиссии трех существенно различных групп ионов: рассеянных $I_р$, испарившихся $I_и$ и диффундирующих из глубины мишени ионов $I_д$ и падающий на мишень суммарный ионный ток I_Σ. Пользуясь этой осциллограммой, можно количественно оценить отдельные компоненты вторичных токов. Эти группы токов можно отличить на осциллограмме по следующим их особенностям.

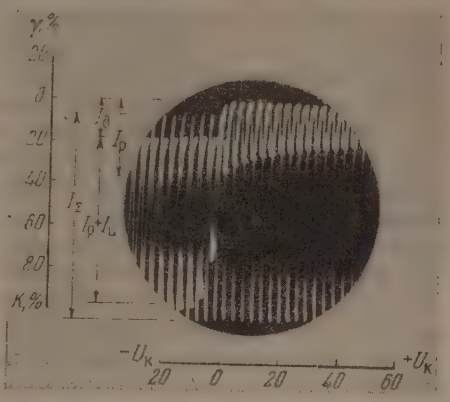


Рис. 14. Осциллограмма вторичной эмиссии с чистого тантала, бомбардируемого положительными ионами рубидия с энергией 400 eV при температуре мишени 1300° K

Рассеянные ионы первичного пучка в результате однократного и многократных столкновений с атомами мишени практически безинерционно повторяют модуляцию первичного пучка, и их энергии простираются от нуля до значений, определяемых законом упругого столкновения (правая сторона рис. 10 и 14).

Ионы, адсорбированные решеткой и находящиеся на поверхности в виде адсорбированных атомов, будут частично испаряться в виде ионов, по-видимому, в соответствии с формулой Саха — Ленгмюра, а кинетика их испарения приводит к определенному «времени жизни», определяемому теплотой адсорбции ионов и температурой мишени. При соответствующих условиях, в зависимости от времени жизни на поверхности, эта группа ионов также может безинерционно повторять модуляцию первичного пучка (рис. 10, *в*) или проявляться в виде восходящих и нисходящих экспонентов (рис. 10, *б*).

О существовании третьей группы ионов свидетельствует наличие некоторого немодулированного тока положительных ионов с мишени, который смещает картину модулированных токов на величину этого постоянного тока, появляющегося всякий раз, когда потенциал коллектора становится отрицательным.

Выводы

1. Гальванометрическими и осциллографическими методами исследования установлено, что вторичная электронная эмиссия с чистых металлов (W, Ta, Mo), вызванная бомбардировкой их положительными ионами,

мала ($\gamma<1\%$). Значение γ зависит от плотности покрытия адсорбированными атомами; плотность покрытия зависит от температуры металла и скорости поступления «загрязнений». Температура, определяющая равновесную толщину пленок, регулирует также значение γ. Существует такая оптимальная плотность адсорбированной пленки, при которой происходит максимальная ионно-электронная эмиссия. Вторичные электроны имеют непрерывный спектр энергии, простирающийся до нескольких десятков электронвольт. Эти факты указывают на то, что наблюдавшаяся многими исследователями вторичная ионно-электронная эмиссия с W, Ta и Mo вызывается в основном пленками адсорбированных атомов.

2. Результаты настоящей работы доказывают наличие в составе вторичной ионной эмиссии с накаленных металлических мишеней в случае, если масса атомов мишени больше массы ионов и $U_i<\varphi$, трех существенно различных групп ионов: а) рассеянных, б) испарившихся и в) диффузионных.

Мы выяснили существование на чистом металле непрерывного почти линейного распределения энергии рассеянных ионов от нуля до предельного значения, определяемого законом упругого соударения сталкивающихся частиц, и установили, что температура мишени не влияет на значение рассеянных вторичных ионов.

Осциллографическая регистрация распределения энергии испарившихся и диффундирующих ионов показала, что эти группы ионов обладают только тепловыми скоростями и величины этих токов зависят от температуры мишени, потенциала ионизации бомбардирующих ионов и работы выхода поверхности мишени. Выяснилось, что обязательным условием появления группы диффузионных ионов является высокая температура ($T>1000°$ K) и значительная энергия ($E>250 \div 300$ eV) первичных ионов.

3. Мы разработали методику получения и практически получили осциллограмму записи комплекса одновременно происходящих вторичных процессов. Количественная обработка этой осциллограммы позволяет оценить относительную роль каждой группы вторичных токов в отдельности при различных температурах и состояниях поверхности мишени.

В заключение авторы приносят благодарность С. В. Стародубцеву за постоянный интерес к работе и за обсуждение.

Физико-технический институт
Академии наук УзССР

Цитированная литература

1. Campbell N., Phil. Mag., **29**, 783 (1915).
2. Klein A. L., Phys. Rev., **26**, 800 (1925).
3. Jackson W. J., Phys. Rev., **28**, 524 (1926).
4. Moon P. B., Proc. Cambr. Phil. Soc., **27**, 570 (1931).
5. Павлов В. И., Добролюбский А. Н., Ученые записки ЛГУ, Серия физич., **1**, 65 (1934).
6. Павлов В. И., Стародубцев С. В., ЖЭТФ, **7**, 409 (1937).
7. Неменов Л. М., Федюрко А. С., ЖЭТФ, **9**, 532 (1939).
8. Гуртовой М. Е., ЖЭТФ, **10**, 483 (1940).
9. Арифов У. А., Аюханов А. Х., ДАН УзССР, **4**, 12 (1951).
10. Еремеев М. А., ДАН СССР, **79**, 5 (1951).
11. Cheney W. L., Phys. Rev., **10**, 325 (1917).
12. Jackson W. J., Phys. Rev., **30**, 473 (1927).
13. Oliphant M. L., Proc. Cambr. Phil. Soc., **24**, 451 (1928).
14. Павлов В. И., Стародубцев С. В., ЖЭТФ, **7**, 424 (1937).
15. Koch J., ZS. f. Phys., **100**, 685 (1936).
16. Weith W., Ann. d. Phys., **29**, 800 (1937).
17. Paetow H., Walcher W., ZS. f. Phys., **110**, 69 (1938).
18. Еремеев М. А., Шестухина З. В., ЖТФ, **22**, 1262, 1268 (1952); Еремеев М. А., Юрьев В. Г., ЖТФ, **22**, 1290 (1952); Еремеев М. А., Мацкевич Т. Л., ЖТФ, **22**, 1296 (1952).
19. Арифов У. А., Аюханов А. Х., ЖЭТФ, **27**, 87 (1954).
20. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Стародубцев С. В., ЖЭТФ, **26**, 714 (1954).
21. Стародубцев С. В., ЖЭТФ, **19**, 215 (1949).
22. Арифов У. А., Ловцов В. М., Аюханов А. Х., ДАН УзССР, **10**, 7 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. Г. ТЕЛЬКОВСКИЙ

ВТОРИЧНО-ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Большинство исследователей при изучении вторично-электронной эмиссии не применяли мишеней с идеально чистой поверхностью, поэтому результаты их измерений невозможно сравнивать. Только в нескольких работах авторы различными путями пытались получить чистую поверхность материала мишени. Хегструм [1], например, длительное время прокаливал мишень в вакууме и проводил измерения эмиссии с холодной мишени за время, меньшее, чем необходимо для образования моноатомного слоя газа на ее поверхности. Другие исследователи измеряли эмиссию с горячей мишени (Олифант при 1000° [2], Еремеев при 900° [3]), но во всех работах температура была сравнительно невысока, так как при больших температурах термоэлектронная эмиссия не позволяла проводить измерения. Кроме обработки нагреванием, некоторые авторы применяли обновление поверхности, напыляя в интервале между измерениями на мишень тот же самый материал (Шварц [4]).

Результаты даже этих тщательно выполненных исследований весьма противоречивы. Например, в работе Олифанта указывается, что наблюдалось значительное количество электронов из никелевой мишени под действием ионов калия, а, по данным Еремеева, из металлических мишеней ионы калия вообще не выбивают электронов. Интервалы энергий ионов в обоих случаях были почти одинаковые. На основании своих измерений эмиссии из тантала, вольфрама и других металлов Еремеев [2] и Арифов [5] делают вывод, что вторично-электронная эмиссия из чистых металлов практически полностью отсутствует. Хегструм [1] в своих работах с теми же материалами и при тех же энергиях, но с ионами благородных газов получил большие значения коэффициентов вторично-электронной эмиссии.

Можно предположить, что такое расхождение объясняется не только разной степенью чистоты мишеней, но в значительной мере и наличием вторичной эмиссии отрицательных ионов, которую ни один из авторов не учитывал.

Необходимо отметить, что почти все измерения сделаны с ионами малых энергий (до 2—3 keV) и лишь небольшое число измерений проведено с ионами высоких энергий (выше 50 keV). В интервале средних энергий измерения с чистыми мишенями практически не проводились.

Изучение основных закономерностей вторично-электронной эмиссии из идеально чистых металлических поверхностей в интервале средних энергий и явилось целью настоящей работы.

Опыты проводились на установке типа большого масс-спектрометра длиной около 4 м, с углом отклонения ионного пучка 25°. Система диафрагм ограничивала угол расходимости ионов до ±3°. Мишень помещалась вблизи фокуса сходящегося ионного пучка.

Для получения положительных ионов применялись источники с дуговым разрядом в магнитном поле. Ионы вытягивались из источника по силовым линиям магнитного поля. Плотность ионного тока в месте выхода ионов из газоразрядной камеры источника достигала 100 mA $см^{-2}$. Уста-

новка откачивалась двумя насосами Н2Т и одним Н5Т. Дифференциальная система откачки позволяла поддерживать перепад давлений в 1000 раз между частями прибора, где помещались источник и измерительная камера с мишенью.

Применение ловушек и защитных пластин, находящихся при температуре кипения азота, исключало загрязнение мишени маслом из диффузионного насоса и другими конденсирующимися веществами. Давление остаточных газов у мишени во время измерений не превышало $3 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. Конструкция прибора позволяла проводить предварительное прогревание мишени до температур 2300 ÷ 2800°. Температура, при которой проводились измерения, выбиралась такая, чтобы величина термоэлектронной эмиссии была значительно ниже вторично-электронной эмиссии. Для большинства металлов она находилась в пределах 1300 ÷ 1500°. Применение в измерительной камере магнитного поля напряженностью 200 ÷ 500 Ое, направленного перпендикулярно ионному пучку, в сочетании с вытягивающим электрическим полем полностью исключало проникновение отрицательных ионов с мишени на коллектор, собирающий вторичные электроны.

Нейтральные частицы получались методом резонансной перезарядки положительных ионов. Камера перезарядки имела систему диафрагм, позволявшую создавать значительный перепад давлений (в 500 раз), а угол вылета частиц был ограничен выходным отверстием ($\pm 0°,5$). Это позволяло получать монохроматические пучки нейтральных частиц при сохранении высокого вакуума в измерительном пространстве. Для отделения нейтрального пучка между камерой перезарядки и мишенью применялось магнитное поле, которое отклоняло не испытавшие перезарядки положительные ионы. Для измерения числа нейтральных атомов применялся малоинерционный метод регистрации импульсов частиц, так как в течение эксперимента интенсивность пучка могла значительно меняться. Прибор соответствующей конструкции позволял измерять поток частиц (10^{13}—10^{14} $см^{-2}$ $сек^{-1}$) для выбранного интервала энергии с точностью до нескольких процентов. Предварительные опыты показали, что при ничтожном загрязнении (порядка монослоя) поверхности металла чужеродными атомами коэффициент вторично-электронной эмиссии теряет смысл физической константы, так как в этом случае он зависит от величины потока ионов или нейтральных атомов, бомбардирующих поверхность. Это явление было использовано нами для контроля чистоты поверхности во время опыта. Поверхность считалась нами идеально чистой, если при изменении плотности ионного тока в 1000 раз (с 10^{-7} А $см^{-2}$ до 10^{-4} А $см^{-2}$) коэффициент вторично-электронной эмиссии оставался постоянным с точностью ошибки измерений ($\pm 1\%$).

Измерения показали, что длительное нагревание не приводит к полной очистке поверхности мишени. На основании химического и спектрального анализов образцов молибдена и других металлов было установлено, что в них содержатся нелетучие соединения (карбиды, нитриды, силициды и т. д.). Ионы пучка также могут быть источником загрязнений. Идеально чистая поверхность получается только после распыления материала мишени ионами благородного газа (аргоном).

Для изучения вторично-электронной эмиссии мы применяли мишени из Mo, Zr, Ni, Ta, Cu и графита. Бомбардировка мишеней производилась ионами H, He, N, Ne, Ar, Mo и нейтральными атомами инертных газов. Наилучшая воспроизводимость результатов получалась на мишенях из молибдена и циркония, так как они лучше очищались и обезгаживались. Другие материалы давали те же закономерности, но с несколько большим разбросом.

Изучение влияния угла наклона мишени показало, что коэффициент вторично-электронной эмиссии в исследованном интервале углов (20 ÷ ÷90°) изменяется приблизительно обратно пропорционально синусу угла

падения ионного пучка на мишень. Зависимость вторично-электронной эмиссии от энергии ионов нагляднее изображается графически в координатах скоростей, так как в этом случае она определяется прямой линией.

На рис. 1 и 2 приведен коэффициент вторично-электронной эмиссии для молибденовой мишени как функция скорости различных ионов.

Из графиков видно, что коэффициент вторично-электронной эмиссии для всех исследованных ионов и металлических мишеней линейно возрастает до скоростей $v = 2 \cdot 10^8$ см сек$^{-1}$. При дальнейшем увеличении скорости ионов (экспериментальные данные в этой области получены только с протонными пучками) наблюдается пологий максимум в районе $2{,}5 \cdot 10^8$ см сек$^{-1}$ с последующим плавным падением, что можно объяснить проникновением ионов в глубь мишени. Электронная эмиссия из графита под действием протонов монотонно возрастает с увеличением энергии и не имеет максимума. Отсутствие максимума в этом случае, по-видимому, можно связать с меньшей концентрацией электронов в графите.

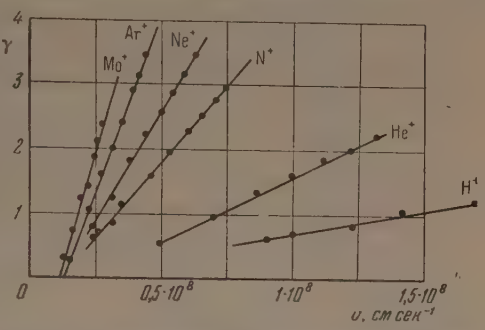


Рис. 1. Зависимость коэффициента вторично-электронной эмиссии от скорости ионов, бомбардирующих молибденовую мишень

На всех графиках имеется достаточно отчетливо выраженный порог вторично-электронной эмиссии. Величины скоростей, соответствующие этому порогу, слабо зависят от материала мишени и вида ионов. Для исследованных случаев порог лежит в интервале $(0{,}5 \div 2) \cdot 10^7$ см сек$^{-1}$.

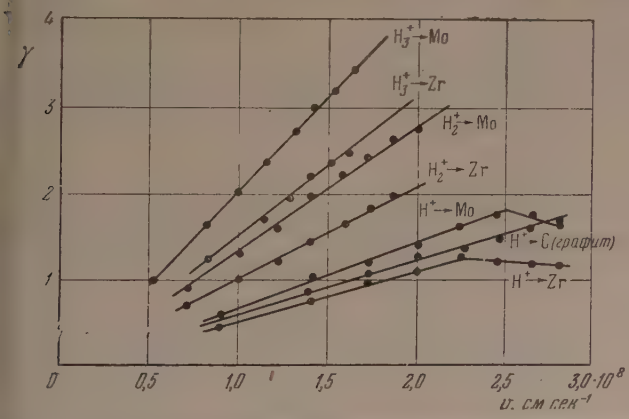


Рис. 2. Зависимость коэффициентов вторично-электронной эмиссии от скорости ионов водорода, бомбардирующих мишени из молибдена, циркония и углерода

Опыты показали, что при скоростях ионов аргона и молибдена $1 \cdot 10^7$ см сек$^{-1}$ (4 и 6 keV соответственно) вторично-электронная эмиссия из молибденовой мишени с точностью до 0,1% отсутствует.

Распределение вторичных электронов по скоростям изучалось нами методом задерживающего потенциала. Конструкция прибора позволяла измерять только составляющую скорости, направленную по силовым линиям магнитного поля перпендикулярно к траектории движения ионов. Для оценки влияния магнитного поля были проведены измерения распределения электронов по скоростям с обычным сферическим коллектором для случая малой отрицательной ионной эмиссии при бомбардировке ионами с различной энергией. Результаты измерений показали, что магнитное поле не искажает формы распределения. На рис. 3 приведены характерные кривые задерживающего потенциала в полулогарифмическом масштабе.

Форма полученных кривых прямолинейна, следовательно, распределение скоростей вторичных электронов подчиняется закону Максвелла. Средняя энергия вторичных электронов, которую условно можно на-

звать «температурой» вторичных электронов, не зависит от энергии бомбардирующих ионов. Для исследованных ионов и мишеней она мало меняется и находится в интервале 5÷8 eV.

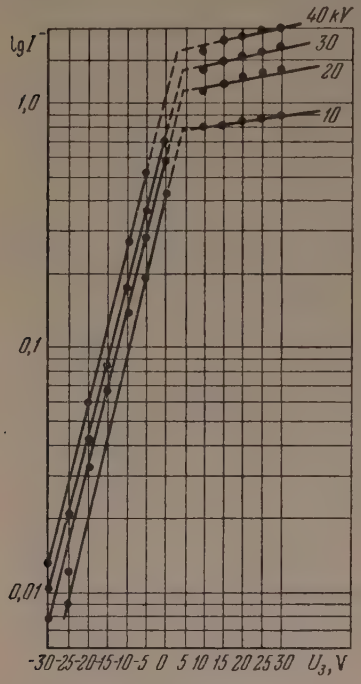


Рис. 3

Коэффициент вторично-электронной эмиссии для молекулярных ионов, так же как и для атомарных, пропорционален скорости (см. рис. 2). При одинаковых скоростях величина вторично-электронной эмиссии пропорциональна массе бомбардирующего молекулярного иона. Аналогичная зависимость была получена для вторично-электронной эмиссии из Ta, Ni, Cu, Mo и графита под действием атомарных и молекулярных ионов азота. Строгая пропорциональность величины коэффициента вторично-электронной эмис-

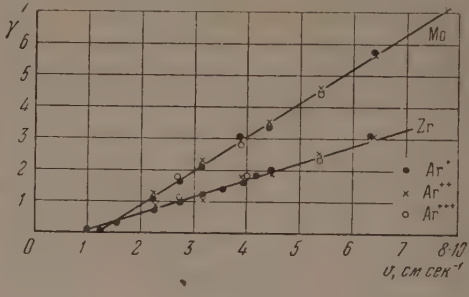


Рис. 4

Рис. 3. Кривые задержки вторичных электронов при бомбардировке мишени ионами различных энергий

Рис. 4. Зависимость коэффициентов вторично-электронной эмиссии от скорости бомбардирующих молибденовую и циркониевую мишени ионов аргона с различной величиной заряда

сии числу частиц, входящих в молекулярный ион, заставляет предполагать, что молекулярный ион на границе металла распадается на части и продукты распада взаимодействуют с металлом аналогично одиночным ионам или атомам той же скорости.

На рис. 4 приведена зависимость вторично-электронной эмиссии из молибденовой и циркониевой мишеней от скорости ионов аргона с различной величиной заряда (максимальные скорости ионов соответствовали энергиям 120 keV для молибдена и 80 keV для циркония).

Из графика видно, что для обеих мишеней коэффициенты вторично-электронной эмиссии под действием ионов Ar^+, Ar^{++}, Ar^{+++} с одинаковыми скоростями совпадают. Следовательно, вторично-электронная эмиссия определяется только энергией бомбардирующей частицы, а не величиной заряда.

Для дополнительной проверки независимости коэффициента вторично-электронной эмиссии от величины заряда частицы были проведены сравнительные измерения эмиссии, вызванной бомбардировкой ионами и нейтральными атомами гелия, азота и аргона. Результаты измерений показали, что в одинаковых условиях эксперимента вторично-электронная эмиссия под действием нейтральных атомов с точностью ошибки измерений совпадает с вторично-электронной эмиссией под действием ионов. Следовательно, для чистых металлов не применима теория потенциального вырывания вторичных электронов.

Выводы

В результате изучения основных закономерностей вторично-электронной эмиссии с идеально чистых поверхностей было установлено:

1) механизм вторично-электронной эмиссии имеет объемный характер;

2) вторично-электронная эмиссия изменяется пропорционально скорости ионов и имеет порог при скоростях, близких к $1 \cdot 10^7$ см сек$^{-1}$;

3) молекулярные ионы распадаются у поверхности мишени;

4) распределение вторичных электронов по скоростям подчиняется закону Максвелла;

5) вторично-электронная эмиссия определяется только энергией бомбардирующих частиц, а не величиной заряда.

Автор приносит глубокую благодарность Л. А. Арцимовичу, И. Н. Головину, С. Ю. Лукьянову и Г. Я. Щепкину за выбор темы, ценные дискуссии и организационную поддержку в ходе выполнения работы.

Автор считает своим долгом выразить благодарность Б. В. Панину за большую помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов, а также бывшим дипломникам МГУ Т. И. Морозовой и Д. П. Иванову за участие в разработке методов получения и индикации нейтральных частиц.

Цитированная литература

1. Hagstrum H., Phys. Rev., **89**, 244 (1953); **91**, 543 (1953); **96**, 325 (1954).
2. Oliphant M., Proc. Roy. Soc., **127**, 373 (1930).
3. Еремеев М. А. и др., ЖТФ, **22**, 1262, 1290 (1952).
4. Schwartz M. Copeland P. L., Phys. Rev., **96**, 1466 (1954).
5. Арифов У. А., Аюханов А. Х., Труды Совещания по катодной электронике, стр. 99.— АН УССР, Киев, 1952.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ В. Г. ТЕЛЬКОВСКОГО

Н. Д. Моргулис.— В чем причина появления порога вторичной ионно-электронной эмиссии?

В. Г. Тельковский.— Я затрудняюсь ответить на этот вопрос.

Н. Д. Моргулис.— Из литературы известно, что в такого рода опытах для ионов малых энергий получается четкая зависимость вторичной эмиссии от заряда ионов, у Вас же эта зависимость отсутствует.

В. Г. Тельковский.— Мы не производили измерений для малых энергий ионов.

Н. Д. Моргулис.— Чем объяснить изломы на кривых $\gamma(v)$?

В. Г. Тельковский.— Изломы возникают за счет проникновения бомбардирующих частиц в материал мишени.

Н. Д. Моргулис.— Исследовали ли Вы распыление мишени под действием ионов?

В. Г. Тельковский.— Исследовали и можем сказать, что оно очень сильно зависит от материала мишени и не зависит от плотности пучка.

А. П. Комар.— Как Вы получали чистую поверхность Zr?

В. Г. Тельковский.— Мы ее очищали катодным распылением. Таким образом подготовка мишеней заключалась не только в их прогреве, но и в катодном распылении их поверхностей.

В. Л. Грановский.— Какова была чувствительность метода?

В. Г. Тельковский.— Измерения проводились с точностью до $\pm 1\%$.

Л. Н. Добрецов.— Как снималась кривая задержки?

В. Г. Тельковский.— Мы снимали кривые задержки как с магнитным полем, так и без него, и разница между ними была небольшой.

А. Р. Румянцев.— Известно, что если пучок ионов падает под углом, то возможно отражение под углом, близким к углу зеркального отражения. Эти отраженные ионы могли попадать на коллектор.

В. Г. Тельковский— Зеркальное отражение, как известно, наблюдается при малых углах. У нас же ионы падали под углом 45° и, кроме того, измерительная камера была под потенциалом 150 V.

М. Е. Гуртовой— Как Вы интерпретируете тот факт, что эффект не зависит от заряда ионов. При малых энергиях ионов должно проявляться вырывание электронов ионами, как это показано в работе Хагструма, которая выполнена в условиях очень высокого вакуума.

В. Г. Тельковский. — Я с Вами не согласен. Работа Хагструма не была проведена в чистых условиях, несмотря на то, что она проводилась в высоком вакууме.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Г. В. СПИВАК, В. Е. ЮРАСОВА, И. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и Е. К. ПРАВДИНА

О ПРОЦЕССАХ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА ПРИ КАТОДНОМ РАСПЫЛЕНИИ

В зависимости от режима и времени, протекшего от начала катодного распыления, можно выделить несколько стадий изменения поверхности металлического катода [1]: 1) очистка поверхности от загрязнений, 2) ионное травление, при котором выявляются границы зерен металла, 3) формирование кристаллической структуры внутри зерна, 4) оплавление фигур, полученных в предыдущих стадиях.

Ионное травление в последнее время стали использовать для исследования структуры металлов и сплавов [2]. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с химическим травлением, а также с выявлением структуры вещества путем испарения его в вакууме [3]; во-первых, при ионной бомбардировке на поверхности металла не образуется пленок окислов, как при химическом травлении; во-вторых, в отличие от всех других известных методов распыление можно вести в широком интервале температур наконец, ионная бомбардировка, по-видимому, является универсальным травителем, пригодным для выявления структуры не только металлов но и диэлектриков [4].

Количественное изучение глубины протравливания границы зерна при катодном распылении *

В качестве объекта исследования нами была выбрана техническая медь, образцы из которой легко поддаются предварительной обработке и быстро распыляются; медные образцы механически полировались промывались спиртом. Распыление производилось при помощи бомбардировки ионами неона в трубке, конструкция которой показана на рис. Во время катодного распыления образцы охлаждались проточной водой для того чтобы травление происходило при постоянной температуре Такая предосторожность была предпринята потому, что интенсивность некоторых процессов, сопровождающих катодное распыление (обратная конденсация распыленного металла, миграция), зависит от температуры.

После ионного травления с образцов снимался одноступенчатый кварцевый отпечаток. В электронном микроскопе УЭМ-100 с отпечатков фотографировались стереопары под углом $+6°$ и $-6°$ относительно оптической оси. Измерение параллакса производилось на прецизионном стереометре СТД-3. Ориентация фотопластинок на стереометре определялась по максимальному параллаксу или при помощи третьего снимка, сделанного под каким-либо промежуточным углом [5].

На рис. 2(см. вклейку VI) показана стереопара, снятая с образца, подвергнутого распылению в течение 45 мин при давлении неона $p = 2{,}1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. и напряжении 2,3 kV. Как показали измерения, глубина протравливания по границе одного зерна меняется в довольно широких предела

* В этой части работы принимали участие Т. Ф. Филиппова и А. И. Клено которым авторы выражают благодарность.

Поэтому при сравнении рельефа образцов, распыленных в различных условиях, приходилось брать некоторую среднюю величину глубины протравливания по границе для каждого случая. Эта величина определя-

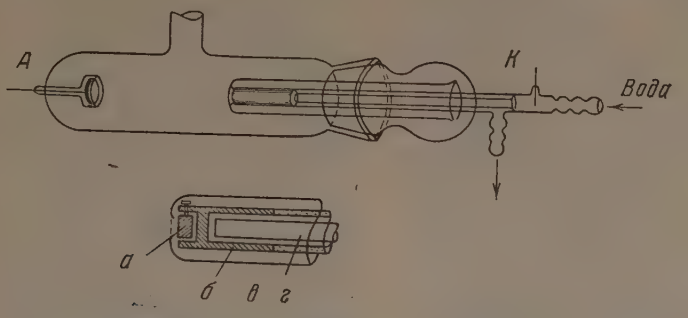


Рис. 1. Трубка для катодного распыления: *а* — образец, *б* — медный держатель образца, *в* — спай меди со стеклом, *г* — трубка для подводки воды

лась как среднее арифметическое от глубины протравливания по границе между зернами на нескольких стереопарах, снятых с различных участков одного и того же образца.

На рис. 3, *а* изображена зависимость средней глубины протравливания границы δ между зернами технической меди от длительности распыления при постоянном ускоряющем напряжении, равном 2,3 kV, и давлении неона $p = 4{,}3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Сначала средняя глубина протравливания границы δ быстро растет с увеличением времени травления. Скорость возрастания глубины протравливания границы непрерывно убывает, так что после полуторачасового распыления δ изменяется уже незначительно. Из рисунка можно заключить, что оптимальное время травления лежит между 45 мин и 1 час, когда граница выявлена уже хорошо. Кривые зависимости глубины протравливания по границе от давления неона

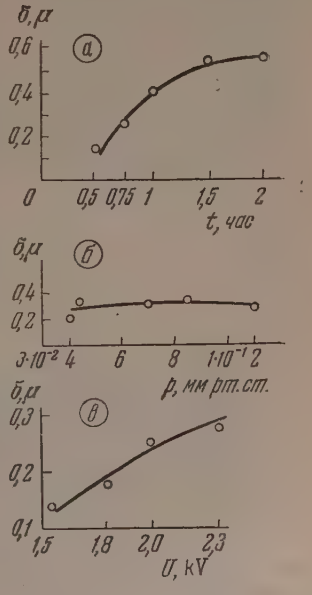


Рис. 3. Зависимость средней глубины протравливания границы зерен меди: *а* — от длительности распыления t при $p = 4{,}3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и ускоряющего напряжения $U = 23$ kV; *б* — от давления неона при $U = 2{,}3$ kV и $t = 45$ мин, *в* — от ускоряющего напряжения U при $p = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. и $t = 45$ мин

(при постоянном ускоряющем напряжении и времени) и от ускоряющего напряжения (при постоянном времени и давлении), показанные на рис. 3, *б* и *в*, имеют тот же характер, что и соответствующие кривые для коэффициента распыления. Глубина протравливания границы практически не зависит от давления газа в пределах $10^{-2} \div 10^{-1}$ мм рт. ст. С возрастанием ускоряющего напряжения глубина протравливания границы увеличивается почти линейно.

Таким образом, оптимальным режимом ионного травления для рассматриваемого случая можно считать следующий: напряжение между электродами 2,0 ÷ 2,5 kV, давление газа $3 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст., время распыления 45 мин — 1 час.

В дальнейшем предполагается измерить глубину травления границ между зернами для других сплавов и металлов, а также в более широком интервале ускоряющих напряжений.

Выявление ионной бомбардировкой зернистой структуры сплавов, не обнаруживаемой химическим травлением

Выявление структуры вещества химическим путем связано с подбором для каждого металла и сплава соответствующего травителя определенного состава, концентрации, температуры. Это часто вызывает большие трудности, в особенности для выявления структуры новых или химически стойких сплавов.

Нами было проведено изучение нескольких сплавов, структуру которых не удавалось получить химическим травлением. При помощи катодного распыления границы зерен этих сплавов проявились очень четко. На фотографиях рис. 4(рис. 4—9, 11—12 см. вклейку VI) показан, например, сплав на основе алюминия с примесью магния: *а* — после химического травления, *б* — после ионного, при температуре, близкой к комнатной. Рис. 4, *в* демонстрирует поверхность этого же сплава, распыленного при температуре 350° и сфотографированного при комнатной температуре. Образцы распылялись в течение 1 час при напряжении 2,0 kV, плотности тока 2 mA $см^{-2}$ и давлении неона $8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Применение ионного травления существенно облегчает выявление структуры новых сплавов, так как подбор режима катодного распыления не представляет трудности.

Микрорельеф, возникающий на поверхности чистых металлов при катодном распылении

Как указывалось [6], после продолжительной ионной бомбардировки на поверхности металла появляются кристаллические образования. При распылении чистых металлов (алюминия, магния, цинка, кадмия, олова, висмута) нами в некоторых случаях было замечено появление ограненных фигур, имеющих определенную форму внутри одного зерна и разную — в разных зернах. На рис. 5, например, показаны фотографии двух соседних зерен алюминия, подвергнутого катодному распылению в течение 1,5 час при давлении $8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., при напряжении 2,0 kV и плотности тока 0,8 mA $см^{-2}$. На фотографии рис. 6 представлена поверхность поликристалла кадмия, подвергавшегося распылению в течение 20 мин при тех же условиях; в одних зернах кадмия кристаллические фигуры сформировались в виде пирамид, в других зернах—в виде ступенек.

Кристаллические образования на этих фотографиях являются углублениями, т. е. представляют собой отрицательные кристаллы. В некоторых случаях на поверхности металла возникают ориентированные холмики, как, например, на фотографии рис. 7.

Полученные таким образом кристаллические образования имеют большое сходство с так называемыми «фигурами травления», которые возникают при действии химического травления на поверхность кристалла и представляют собой ограненные впадины или реже холмики [7]. Известно, что каждой грани кристалла отвечают фигуры травления той симметрии, какую имеют сами грани. Поэтому изучение фигур травления представляет собой один из простых способов определения симметрии грани и часто используется в кристаллографии.

Естественно возникает вопрос: не обладают ли получаемые при катодном распылении фигуры свойствами фигур травления, т. е. не определяют ли они симметрию той грани, на которой расположены?

Для проверки этого предположения нужно было подвергнуть ионной бомбардировке вполне определенную грань кристалла с заранее известной симметрией. В качестве такой грани была выбрана плоскость спай-

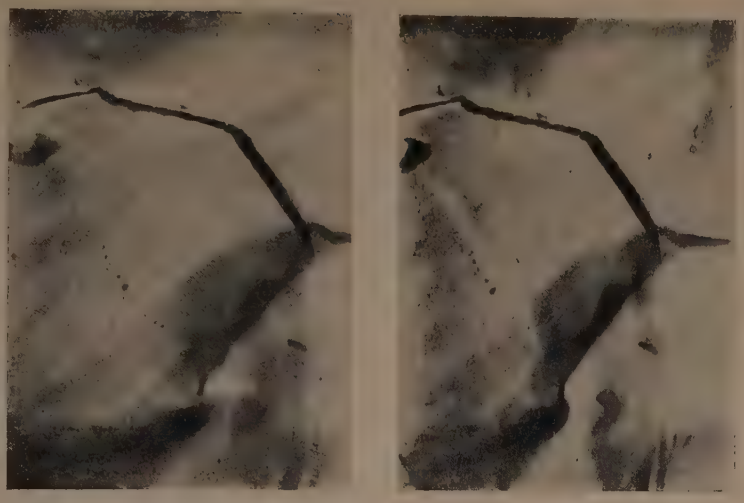


Рис. 2. Стереоскопический снимок с зерна технической меди, сделанный при помощи электронного микроскопа с кварцевого отпечатка; увел. 8500×

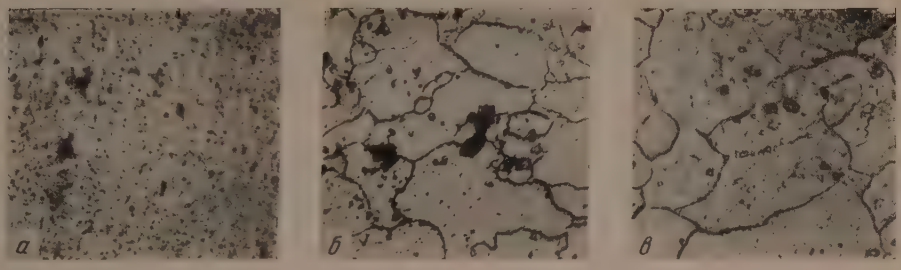


Рис. 4. Фотографии сплава на основе алюминия (увел. 300×): *а* — после химического травления, *б* — после ионного травления при температуре, близкой к комнатной, *в* —после ионного травления при температуре 350°

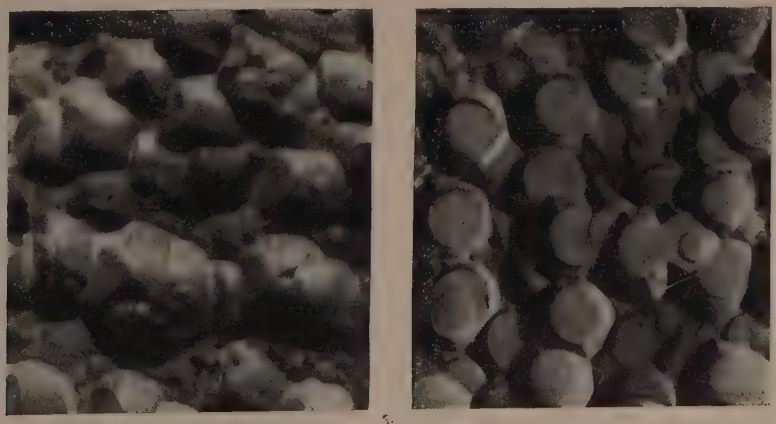
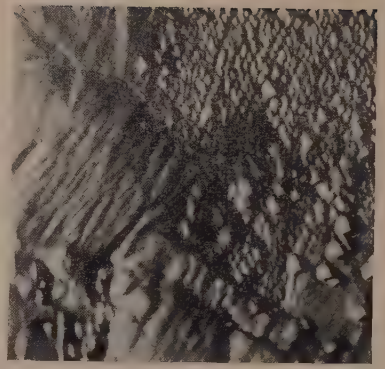
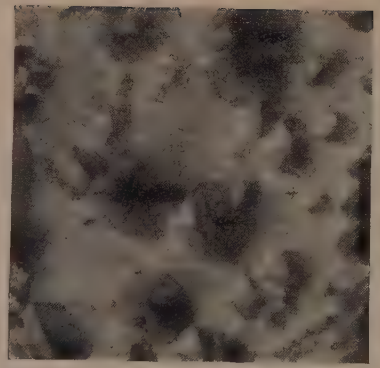


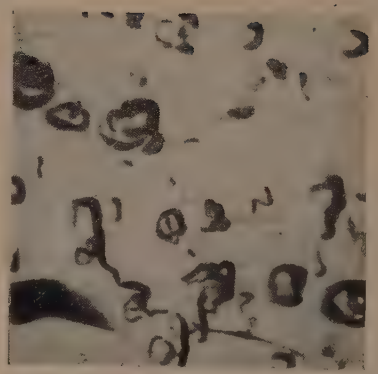
Рис. 5. Фотографии поверхности двух соседних зерен чистого алюминия после катодного распыления; увел. 1000×



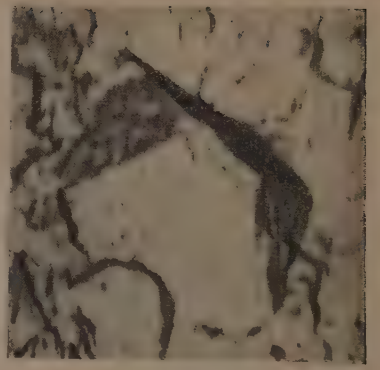
6



7



8



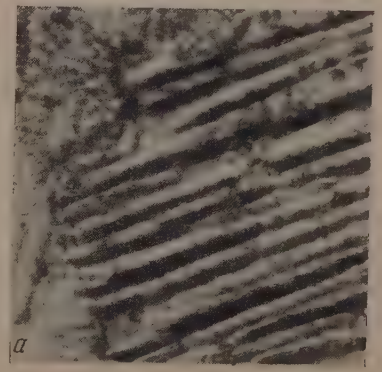
9

Рис. 6. Фотография поверхности поликристаллического кадмия после катодного распыления; увел. 600 ×

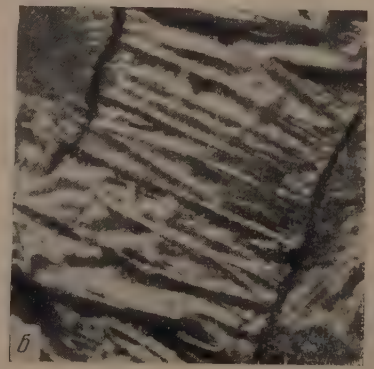
Рис. 7. Фотография плоскости спаянности (0001) монокристалла висмута, подвергнутого катодному распылению; увел. 1000 ×

Рис. 8. Фотография поверхности алюминия, подвергнутого распылению в неоне. Поверхность покрыта микроскопическими кристаллами; увел. 10 000 ×

Рис. 9. Фотография поверхности участка алюминия с плоскостями (111), подвергнутого катодному распылению в неоне; увел. 8000 ×

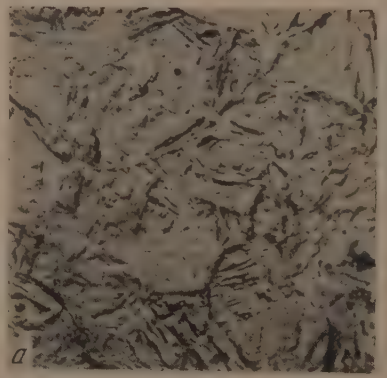


а

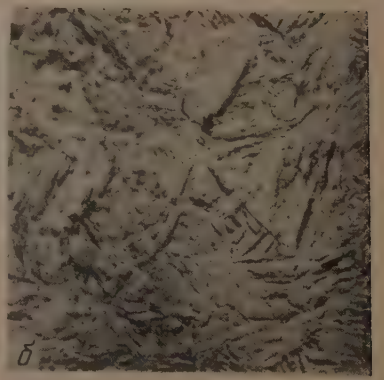


б

Рис. 11. Фотография поверхности цинка, подвергнутого распылению: *а* — в неоне, *б* — в воздухе



а



б

Рис. 12. Фотография поверхности стали 30ХГСА, подвергнутой распылению: *а* — в неоне, *б* — в воздухе

ности монокристалла висмута (0001), содержащая ось симметрии шестого порядка. После распыления этой грани, как и ожидалось, образовались шестигранные пирамиды (см. рис. 7).

Таким образом, мы выяснили, что возможно применение катодного распыления для получения фигур травления с целью определения симметрии грани на поверхности металла. Катодное распыление при этом дает те же преимущества по сравнению с химическим травлением, что и в случае выявления границы зерна исследуемого материала.

Если процесс распыления быстрыми ионами продолжается длительное время, то кристаллический рельеф на поверхности металла образуется в некоторых случаях из равновесных плоскостей, характерных для данного типа кристаллической решетки. Так, например, при распылении алюминия в неоне (кубическая гранецентрированная решетка) в огранке фигур нередко наблюдались плоскости октаэдра {111} (рис. 9). При распылении же цинка (гексагональная решетка) на поверхности наблюдались участки плоскости (0001).

Коссель и Странский [8] показали, что, исходя из структуры решетки, можно определить группу равновесных плоскостей данного кристалла. Для формирования граней медленно растущего или растворяющегося кристалла существенное значение имеет разница энергий связи атомов при закреплении в разных положениях на недостроенной атомной плоскости (в середине плоскости, в конце достраивающейся атомной цепочки и т. д.). Наиболее вероятно закрепление атомов в положениях максимальной связи с кристаллической решеткой, а это ведет к формированию равновесных плоскостей при росте кристалла. Для форм роста выпуклых гомеополярных кристаллов (и форм растворения отрицательных гомеополярных кристаллов) теория предсказывает наличие в огранке в основном плоскости октаэдра (111) для кубической гранецентрированной решетки и плоскости (0001) и ее зоны для гексагональной решетки. В ряде случаев эти плоскости образуют рельеф распыляемой металлической поверхности.

Появление равновесных плоскостей при длительной бомбардировке быстрыми ионами, по-видимому, нельзя объяснить только преимущественным распылением атомов из положений, где связь их с кристаллом минимальна. Энергия ионов при этом значительно больше пороговой, и относительная разница в энергиях атомов при различных положениях на кристаллической поверхности незначительна.

Необходимо учесть, что энергия, передаваемая быстрым ионом кристаллу, распределяется между группой узлов кристаллической решетки [9]. Вполне вероятно, что некоторые из атомов получают достаточную энергию, чтобы иметь возможность перемещаться по поверхности металла (миграция). Теоретическое исследование вопроса о формировании кристаллической поверхности при миграции поверхностных атомов [10] показало, что процесс протекает в направлении установления термодинамического равновесия на поверхности и ведет к росту участков равновесных плоскостей. При катодном распылении рост равновесных плоскостей может происходить и за счет обратной конденсации паров металла на поверхности образца, так как при этом атомы также закрепляются в положениях максимальной связи с поверхностью.

Обратная конденсация приводит иногда к росту выпуклых кристаллов на поверхности металла (рис. 8). Число и размеры этих кристаллов увеличиваются при охлаждении образца в процессе распыления, т. е. при условии повышенной обратной конденсации, а также при увеличении давления газа.

Таким образом, формирование ограненных фигур при катодном распылении можно, по-видимому, представить следующим образом: 1) когда металл бомбардируется ионами малых энергий, коэффициент распыления зависит от кристаллографического направления [11]; кристаллические образования в этом случае могут возникать за счет преимущественного

распыления одних граней относительно других; 2) при более высоких энергиях ионов, помимо этой причины, существенную роль может играть обратное осаждение распыленного вещества и поверхностная диффузия (миграция) атомов металла. Оба эти процесса зависят от энергии связи атомов с решеткой (т. е. от кристаллографического направления) и ведут к образованию ориентированных фигур.

Влияние рельефа поверхности на интенсивность катодного распыления *

Следует ожидать, что интенсивность распыления участка объекта зависит от приходящейся на него плотности ионного тока. В свою очередь, плотность ионного тока перед данным элементом поверхности должна модулироваться плотностью вторичных электронов с этого же участка.

Если образец имеет впадину, то медленные вторичные электроны должны фокусироваться на ее оси симметрии за счет искривления эквипотенциальных поверхностей вблизи этой впадины (электрическая «микролинза»). Наличие положительного пространственного заряда на пути пучка не нарушает действия микролинзы. Это подтверждается, например, существованием светло- и темнопольного изображения рельефа холодного катода в электронных микроскопах с газовым наполнением, где имеет место режим газосфокусированного луча [12]. Повышение плотности электронов на оси впадины должно приводить к усилению ионизации, т. е. к увеличению плотности ионного тока в области впадины. Таким образом, углубления должны распыляться сильнее гладких участков катода.

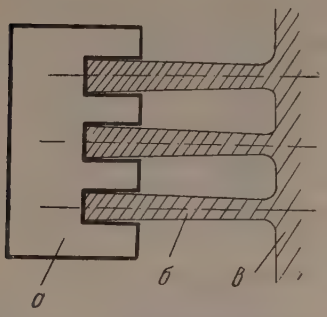


Рис. 10. Схематический разрез поверхности катода области темного катодного пространства и начала тлеющего свечения при наличии впадин на катоде: *а* — катод, *б* — область повышенного свечения, *в* — начало тлеющего свечения

Наблюдения показали, что в начале процесса распыления глубина впадин и царапин на катоде, действительно, быстро увеличивается. В дальнейшем скорость распыления этих участков уменьшается. Вероятно, это можно объяснить тем, что с ростом глубины впадины усиливается эффект обратной конденсации паров металла в углубления за счет затруднения диффузии из них.

Наряду с другими возможными причинами более четкому проявлению границ зерен при катодном распылении по сравнению с химическим травлением может также способствовать указанное выше электронооптическое влияние рельефа распыляемой поверхности на процесс распыления.

Ввиду экспериментальных трудностей проверка этих положений могла быть проведена лишь на катодах с размерами впадин в 2—2,5 раза меньшими, чем ширина темного катодного пространства (ширина впадины 1,5 мм, $p = 0{,}03 \div 0{,}05$ мм рт. ст.). Над впадинами наблюдались узкие области интенсивного свечения, проходящие через темное катодное пространство вплоть до области тлеющего свечения (рис. 10). При микроскопическом наблюдении поверхности впадины и выступов выяснилось, что впадина распылена более интенсивно. Фотометрирование темного катодного пространства и области начала тлеющего свечения показало возрастание интенсивности свечения над впадиной. Эффект имел место как при прямоугольном, так и при цилиндрическом профиле впадины.

---

* В этой части работы принимала участие Н. А. Переверзенцева, которой авторы выражают благодарность.

Однако экстраполяция результатов этого эксперимента на распыление впадин размером 0,1 мм и меньше нуждается в дополнительной проверке, так как при значительном диаметре углублений мог сказываться эффект полого катода [13].

Влияние чистоты газа на процесс катодного распыления

Ранее существовало мнение [6], что структура металлов, выявляемая ионной бомбардировкой в инертном газе, существенно отличается от структуры, получаемой при ионном травлении в воздухе. Так, например, считалось, что рельеф поверхности, образующийся при длительном распылении в неоне (конусы у алюминия, террасы у цинка), не может быть получен при травлении в воздухе.

Для проверки этих положений мы распыляли цинк, алюминий, кадмий, сталь 30ХГСА в неоне и в воздухе. На рис. 11,*а* показана поверхность цинка, протравленная в неоне, а на рис. 11,*б* — в воздухе. В обоих случаях получились сходные картины с характерными террасами. На фотографии рис. 12 (*а* и *б*) изображена сталь 30ХГСА после ионной бомбардировки в неоне и в воздухе. Распыление в неоне и воздухе производилось при одном и том же давлении, одинаковых плотностях тока и равных ускоряющих напряжениях. Но длительность распыления в неоне и воздухе существенно различалась: например, для получения сходных картин поверхности стали распыление в неоне длилось 1,5 час, а в воздухе 10 час.

Время травления в воздухе значительно увеличивается, вероятно, потому, что на поверхности металла образуется оксидная пленка, которая замедляет процесс распыления. Этот факт раньше не учитывался: образцы подвергались ионной бомбардировке в неоне и воздухе одинаковое время [6], и, естественно, имели различный рельеф.

Таким образом, структура металла выявляется достаточно хорошо при распылении и в инертном газе и в воздухе. Примесь воздуха к инертному газу может лишь увеличивать длительность распыления.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Спивак Г. В., Прилежаева И. Н., Савочкина О. И., ЖТФ, **23**, 225 (1953).
2. McCutcheon, Metal Progress, **56**, 674 (1949); Padden T. R., Cain J. R., Metal Progress, **66**, 108 (1954). Папенова И. И., Фример А. И., Завод. лабор., **4**, 432 (1955).
3. Одинг И. А., Лозинский М. Т., Изв. АН СССР, ОТН, **7**, 1035 (1953).
4. Спивак Г. В., Крохина А. И., Лазарева Л. В., ДАН СССР, **104**, 579 (1955).
5. Müller, Koll. ZS., **99**, 6 (1942).
6. Спивак Г. В., Прилежаева И. Н., Груз Э. А., Изв. АН СССР, Серия физич., **15**, 409 (1951); Шемаев А. М., Фример А. И., Сильвестрович И. И., Изв. АН СССР, Серия физич., **15**, 413 (1951).
7. Бакли Г., Рост кристаллов, стр. 234.— ИЛ, М., 1954.
8. Кузнецов В. Д., Кристаллы и кристаллизация, стр. 124.— ГИТТЛ, М.— Л., 1953.
9. Моргулис Н. Д., УФН, **28**, 202 (1946).
10. Френкель Я. И., ЖЭТФ, **16**, 39 (1946).
11. Wehner K., J. Appl. Phys., **26**, 1056 (1955); Phys. Rev., **102**, 690 (1956).
12. «Электронная микроскопия», Сборник под ред. А. А. Лебедева, гл. 6, § 8.— ГИТТЛ, М.— Л., 1954.
13. Энгель А., Штеенбек М., Физика и техника электрического разряда в газе, т. II, стр. 133.— Гл. ред. общетехнической литературы и номографии, М.— Л., 1936.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Н. Д. МОРГУЛИС и В. Д. ТИЩЕНКО

О ПОРОГЕ КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

В многочисленных исследованиях катодного распыления вопрос о определении порога этого явления всегда занимал особое место *. Это было связано с тем, что при его определении мы сталкиваемся с большими и очень трудно преодолимыми осложнениями, вызванными отсутствием надежных методов измерений малых значений коэффициента распыления μ в припороговой области, в результате чего мы часто встречаемся здесь с неоправданным произволом в измерениях и выводах.

Наиболее ярким примером последнего является определение пороговой энергии U_0 путем измерения зависимости μ от энергии распыляющих ионов $U_п$ в области средних и больших значений и затем линейная экстраполяция этих результатов в области $\mu = 0$ по эмпирической зависимости

$$\mu = A\,(U_п - U_0).$$

В результате всего этого в литературе фигурируют даже и в настоящее время самые разнообразные и порой даже несуразные значения величины U_0, знание которой является весьма важным для выяснения природы этого интересного явления. Даже предпринятые в самое последнее время попытки использования более точных методов исследования катодного распыления по сдвигу характеристики газоразрядного зонда-детектора [2] или использованию термоионизационного детектора [3] не привели пока к каким-либо существенным результатам. Надежными в этой области можно, пожалуй, в какой-то мере считать только полученные в прошлом [1, 4] данные по определению величины U_0 для эффективных пленочных катодов, поскольку в этих работах применяется очень точный метод контроля их электронной эмиссии или заметного по величине контактного потенциала.

Таким образом, исследование катодного распыления в припороговой области и определение порога распыления продолжало оставаться «белым пятном» в этой старой, но по-прежнему весьма интересной области. Между тем, современная техника физического эксперимента дает нам в настоящее время новый мощный метод — радиоактивных индикаторов,— позволяющий, в принципе, успешно использовать его с большой точностью также и в этой области. В связи со всем этим нами и было предпринято исследование катодного распыления в припороговой области, методика и предварительные результаты которого очень кратко уже нами описаны в прошлом [5]. В настоящем сообщении будут приведены сводные результаты наших дальнейших измерений пороговой энергии распыления U_0 разных металлов при их бомбардировке ионами разных инертных газов; вопросов же закономерностей зависимости коэффициента распыления от энергии ионов в припороговой области и связанных с ней вопросов мы здесь пока касаться не будем, а сделаем это в недалеком будущем в другом месте.

Согласно [5], методика исследования заключалась в использовании газотронного разряда в соответствующем газе, ионы которого бомбардировали исследуемый металл, мишень из которого являлась как бы зондом. На определенном расстоянии от мишени находился металлический кол-

* См., например, [1].

лектор, где происходило осаждение распыляемого металла вместе с примесью своего радиоактивного изотопа; по известной заранее удельной активности распыляемого металла и общей активности осадка, эффективности счета, геометрии системы, силы распыляющего ионного тока и т. д. в итоге определялся коэффициент распыления μ (атом ион$^{-1}$) при разной энергии распыляющих ионов $U_{\text{п}}$. Получив подобным путем зависимость $\mu = f(U_{\text{п}})$ непосредственно в припороговой области, можно было уже более надежно определить отсюда пороговую энергию распыления U_0.

Объектами исследования были у нас следующие, меченые своими радиоактивными изотопами, металлы: Co^{60}, Zn^{65}, Zr^{95}, Ag^{110}, Sb^{124}, Ta^{182}, W^{185}, Ir^{192} и Tl^{204}, обладавшие достаточно высокой активностью и разными физическими свойствами; перед измерением их поверхность очищалась ионной бомбардировкой. Для распыления были использованы ионы аргона и гелия, обладающие существенно разными массами ($m = 40$ и $m = 4$) и потенциалами нейтрализации $U_{\text{н}} = (U_i - \varphi)$, где U_i — их потенциал ионизации (15,7 и 24,5 eV соответственно), а φ — работа выхода электрона из исследуемого металла. Была введена дополнительная поправка на коэффициент вторичной эмиссии II рода; мы приближенно считали $\gamma \approx 0{,}1$ и 0,2 для Ar и He соответственно. Распыление ионами ртути было нами исключено по причинам, связанным с возможным маскирующим влиянием поверхностных пленок Hg, о котором указано в [5]; это влияние отсутствует в случае инертных газов.

Пример полученной подобным путем зависимости $\mu = f(U_{\text{п}})$ в припороговой области и определение из нее пороговой энергии U_0 (уголок графика в большом масштабе) приведены (с погрешностями измерения) на рис. 1 для случая распыления Ir^{192} в Ar. Здесь сразу видна упомянутая нами выше [5] недопустимость определения величины U_0 путем применявшейся ранее линейной экстраполяции к нулю зависимости $\mu = f(U_{\text{п}})$ из области средних и больших значений энергии распыляющих ионов $U_{\text{п}}$.

Как вытекает из самых элементарных представлений [1], пороговая энергия распыления U_0 должна быть непосредственно связана как с энергией испарения Q атомов распыляемого металла, так и с энергией, передаваемой металлу при ударе иона, т. е. с коэффициентом аккомодации α. В этом случае $\alpha U_0 = Q$, или, точнее, $\alpha\beta U_0 = Q$ (здесь входит еще $\beta < 1$ — коэффициент эффективности использования для распыления передаваемой при ударе энергии). С другой стороны, коэффициент аккомодации в оптимальном случае «жесткого», парного, центрального, упругого удара $\alpha = 4mM/(m+M)^2$, где m и M — соответственно массы распыляющего иона и атома распыляемого металла.

В общем случае, если для использованных здесь сравнительно медленных ионов удар окажется «мягким», то величина α может оказаться зависящей (дополнительно) от скорости иона $u_{\text{п}}$, скорости распространения деформации c (звука) в решетке твердого тела и т. п. [6]. Однако при всех обстоятельствах раньше всего мы должны искать основную связь пороговой энергии U_0 с энергией испарения Q (см. ниже).

Переходя к полученным в настоящей работе результатам, раньше всего следует подчеркнуть, что в подтверждение [5] получаемые здесь абсолютные значения пороговой энергии распыления действительно имеют весьма небольшие значения (в нашем случае в интервале $U_0 \approx 3 \div 20$ eV, т. е. гораздо меньше, чем $\sim 30 \div 140$ eV, приведенные в самое последнее время в литературе [7]). Эти значения U_0, полученные в наших измерениях, представлены на рис. 2 в виде зависимости U_0 от энергии испарения Q (см. выше); значения последней величины заимствованы из [8]. На этом рисунке представлены две основные кривые с данными для распыления в Ar и He; третья кривая для распыления в Hg не претендует на особое значение ввиду указанных в [5] причин. Поэтому в последнем случае мы ограничились одним Co^{60}, но привели еще для сравнения результаты наших старых работ [4] по распылению активных поверхностных пленок

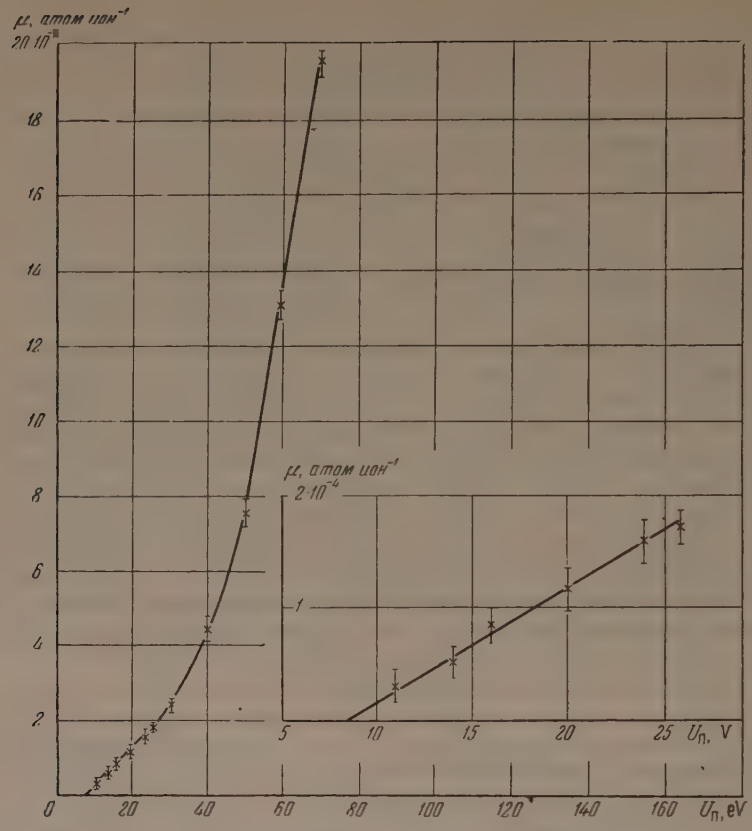


Рис 1. Зависимость коэффициента распыления мишени из $Ir^{1\div2}$ от энергии распыляющих ионов при бомбардировке мишени ионами Ar. Справа внизу дан начальный участок кривой в большем масштабе

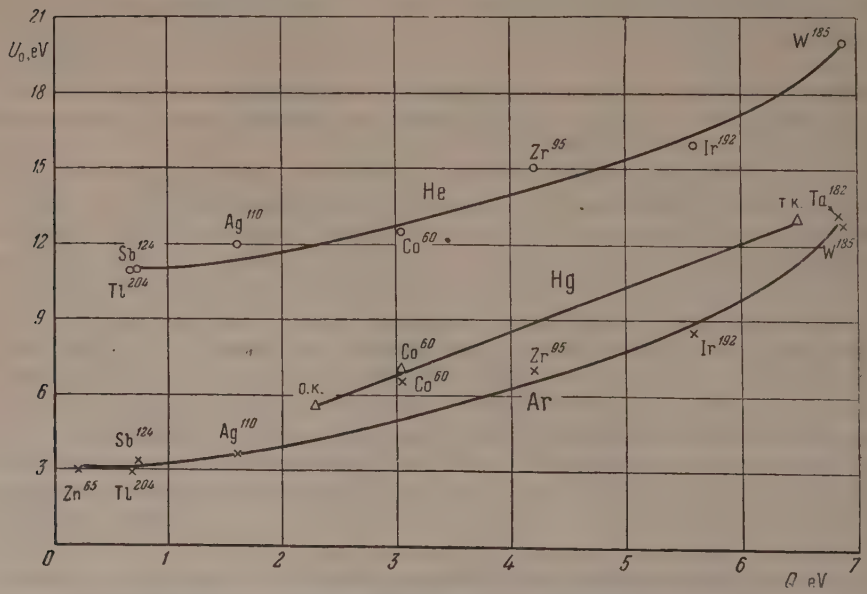


Рис. 2. Зависимость пороговой энергии распыления ряда металлов от их энергии испарения при бомбардировке металлов ионами He, Ar и Hg

тория у торированного (т. к.) и бария у оксидного (о. к.) катодов. Здесь можно подчеркнуть, что значения U_0, полученные в этом случае при помощи метода радиоактивных индикаторов (Co^{60}), коррелируются со значениями, полученными ранее при помощи контроля у активных пленочных катодов их эмиссии (т. к.) или их контактного потенциала (о. к.).

Рассматривая представленные на рис. 2 основные кривые, мы отмечаем раньше всего: 1) что сами значения U_0 имеют здесь сравнительно небольшую абсолютную величину (см. выше) и 2) тот несомненный факт, что здесь для $U_0 = f(Q)$ во всех трех случаях получается при всех прочих одинаковых условиях определенная связь — рост величины U_0 с ростом Q. Тем самым оказывается выясненным на значительном экспериментальном материале один из важных элементов закономерности природы порога катодного распыления.

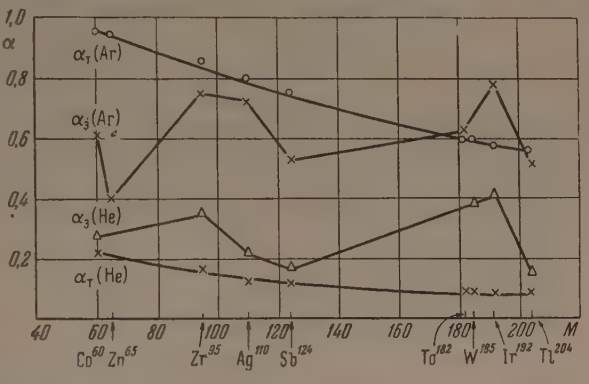


Рис. 3. Зависимость экспериментального и теоретического значений коэффициента аккомодации для ряда металлов от их массового числа при бомбардировке этих металлов ионами He и Ar

Переходя к выяснению роли коэффициента аккомодации, т. е. в первую очередь величин M и m, мы видим, что несколько менее определенной является зависимость U_0 от массы M атомов распыляемого металла, в частности еще и потому, что для выяснения этого обстоятельства трудно подобрать соответствующие экспериментальные условия. Нам это удалось только при сопоставлении результатов исследования Sb^{124} и Tl^{204} в одинаковом газе, т. е. при одинаковых m и приблизительно одинаковых $U_н$, ибо оба эти металла, имея существенно разные M (124 и 204 соответственно), обладают почти одинаковыми величинами Q. При взгляде на рис. 2 мы видим, что в случае распыления в Ar и He этих металлов мы получили для них почти одинаковые значения величины U_0, т. е. создается впечатление, что величина U_0 от M зависит весьма мало. Если бы этот интересный факт получил в дальнейшем полное подтверждение, это, в частности, означало бы, что каждая из кривых рис. 2 дает нам однозначную зависимость $U_0 = f(Q)$. По поводу же роли других свойств распыляемого металла, входящих через эмпирический параметр $\beta < 1$, например величины c (см. выше, стр. 1091), то фактически ничего реального мы в настоящее время по этому поводу еще сказать не можем.

Наконец, из рассмотрения рис. 2 отчетливо выступает и третий возможный элемент закономерности величины U_0 — ее зависимость от природы распыляющего иона инертных газов; роль последнего может, в принципе, сказаться через величины m, $U_н$ и $u_п$ (см. выше). Из данных нашего рис. 2 вытекает, что при переходе от Ar к He, когда масса m резко уменьшается, а величина $U_н$ несколько возрастает, величина U_0 все же сильно возрастает. Таким образом, здесь создается впечатление, что при выяснении влияния, оказываемого распыляющим ионом инертного газа, главная роль принадлежит, очевидно, его массе m, т. е., в качественном соответствии с ходом коэффициента аккомодации α, с уменьшением m величина U_0 возрастает.

В связи с последним обстоятельством представляется весьма небезинтересным произвести сопоставление экспериментальных значений эффективного коэффициента аккомодации, определяемого как $\alpha_э = Q/U_0$, с его теоретическими значениями $\alpha_т = 4mM/(m+M)^2$, получаемыми в простей-

шем случае «жесткого», парного, центрального, упругого удара. Это сопоставление для распыления ионами Ar и He представлено на рис. 3 в виде зависимости $\alpha = f(M)$. Мы видим здесь не только полное отсутствие признаков какой-либо корреляции между ходом соответствующих пар кривых $\alpha_э$ и $\alpha_т$, но, более того, какой-то странный немонотонный ход экспериментальных кривых $\alpha_э = f(M)$. Возможными причинами несоответствия величин $\alpha_э$ и $\alpha_т$ могут быть: 1) не исключаемая, естественно, нами и здесь возможность некоторой неточности определения величины U_0, а значит, и $\alpha_э$ в силу ряда причин, которые мы рассмотрим в будущем; 2) недопустимость использования для $\alpha_т$ принятого выше чрезвычайно упрощенного выражения в силу причин, о которых мы уже говорили выше; 3) необходимость учета в какой-то неясной сейчас мере того, что при акте распыления ударом медленного иона возможно также использование некоторой доли и его энергии нейтрализации, и т. п. Приведенные же в [7] соображения касательно закономерностей, с которыми связана величина U_0, кажутся нам случайными и произвольными. Поэтому к выяснению всех этих вопросов нам еще придется возвратиться в будущем.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Моргулис Н., УФН, **28**, 202 (1946).
2. Wehner G., Medicus G., J. Appl. Phys., **23**, 1035 (1952); **25**, 698 (1954); Wehner G., Phys. Rev., **93**, 633, 653 (1954).
3. Bradley R., Phys. Rev., **93**, 719 (1954).
4. Моргулис Н., Бернадинер М., ЖТФ, **5**, 1231 (1935); Моргулис Н., Любарский Я., Физ. зап. АН УССР, **9**, 233 (1941); в «Сборнике статей по технической физике», стр. 261, Изд. АН СССР, М.— Л., 1947.
5. Моргулис Н., Тищенко В., ЖЭТФ, **30**, 54 (1956).
6. Френкель Я., УФН, **20**, 84 (1938).
7. Wehner G., Phys. Rev., **93**, 633 (1954); Guntherschulze A., ZS. f. Phys., **141**, 346 (1955).
8. Дэшман. С., Научные основы вакуумной техники, стр. 596.— ИЛ., М., 1950.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Н. Д. МОРГУЛИСА и В. Д. ТИЩЕНКО

Г. В. Спивак.— Каково было начальное состояние поверхности вещества?

Н. Д. Моргулис.— Это был обычный кусочек металла, поверхность которого перед измерением очищалась катодным распылением ионами инертных газов.

Г. В. Спивак.— При исследованиях необходимо учитывать микрорельеф поверхности. Учитывали ли его авторы?

Н. Д. Моргулис.— Наши результаты имеют усредненный характер.

В. Л. Грановский.— Каковы Ваши представления о механизме явления при малых скоростях ионов?

Н. Д. Моргулис.— Основное отличие от распыления при больших скоростях таково, что в случае малых скоростей необходимо, по-видимому, рассматривать удар о твердое тело как «мягкий» и в какой-то мере, вероятно, учитывать и энергию нейтрализации иона.

Г. В. Спивак.— Почему авторы не учитывали свойств и структуры поверхности распыляемого вещества? Только лишь одна обратная диффузия и та должна изменять поверхность мишени.

Н. Д. Моргулис.— Длина свободного пробега распыляемого атома в наших экспериментах значительно превышала расстояние между мишенью и коллектором.

В. Г. Большов.— Насколько однороден был ионный состав плазмы?

Н. Д. Моргулис.— Использовался обычный разряд при давлении 10^{-2} мм рт. ст., при котором превалируют однозарядные ионы.

В. Г. Тельковский.— Каким образом контролировалось состояние поверхности? Наличие всевозможных пленок могло существенно изменить коэффициент распыления. Изучалось ли распыление активных пленок с катодов?

Н. Д. Моргулис.— Перед опытом мишень очищалась катодным распылением. Распыление активных пленок изучалось нами в наших довоенных работах.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. И. ФРИМЕР, Е. М. БЕЛАВЦЕВА и А. М. ГЕРАСИМОВА

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТОДОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

(*Краткое содержание доклада**)

1. В данной работе для исследования структуры катодов использовался метод «травления» поверхности катода при помощи несамостоятельного и тлеющего разряда в инертном газе — аргоне.

2. Воздействию газового разряда подвергались главным образом сурьмяно-цезиевые и висмуто-цезиевые фотокатоды, так как их структура может быть легко воспроизведена и тем самым возможно проконтролировать изменения структуры, обусловленные разрядом. Параллельно с исследованием структурных изменений фотокатодов измерялась их чувствительность.

Трубка с фотокатодом наполнялась аргоном до различного давления в пределах $p = (5 \div 1) \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Постоянное напряжение на электродах менялось в различных опытах в пределах $U = 75 \div 1400$ V.

Структура фотокатодов после воздействия разряда исследовалась в электронном микроскопе методом одноступенчатых кварцевых отпечатков [1].

3. Были проведены три ряда опытов: а) воздействие несамостоятельного разряда; б) воздействие тлеющего разряда; в) воздействие тлеющего разряда с одновременным освещением небольшого участка катода.

4. Результаты исследования воздействия газового разряда на фотокатоды показывают, что характер разрушения поверхности катода и изменения его чувствительности зависит от режима разряда, времени воздействия и вида фотокатода.

а) У кислородно-цезиевых катодов в результате воздействия газового разряда обнаруживается изменение как структуры, так и чувствительности. Воздействие несамостоятельного разряда вызывает незначительное изменение структуры и уменьшение чувствительности на 40—50%. Тлеющий разряд сильно разрушает поверхность катода и вызывает полную потерю чувствительности.

б) У сурьмяно-цезиевых фотокатодов, подвергнутых воздействию несамостоятельного разряда, наблюдаются незначительные изменения структуры и чувствительности. После воздействия тлеющего разряда поверхность катода имеет ясно выраженную дендритную структуру, сходную со структурой недоработанного сурьмяно-цезиевого катода; чувствительность такого катода падает при этом до нуля.

в) Воздействие газового разряда на структуру и свойства висмуто-цезиевых катодов приводит к иным результатам. Несамостоятельный разряд вызывает измельчение кристаллов, чувствительность катода повышается, причем рост чувствительности наблюдается при низких давлениях порядка нескольких миллиметров рт. ст. Тлеющий разряд, наряду

* Подробная статья опубликована в ЖТФ, 26, 549 (1956).

с разрушением кристаллов, обусловливает выявление структуры и оплав ление кристаллов; освещенные участки разрушаются сильнее неосвещен ных.

Структура висмуто-цезиевого катода после воздействия тлеющег разряда напоминает структуру обычного сурьмяно-цезиевого фотокатода а чувствительность его приближается к чувствительности сурьмяно цезиевого катода. При напряжении на электродах 1200 ÷ 1500 V наблю дается сильное распыление материала катода. Частицы распыленного ма териала, оседая на стенках трубки, образуют фотокатод с достаточно боль шой чувствительностью и высокодисперсной структурой.

5. Структурные изменения фотокатодов, подвергнутых воздействи газового разряда, могут быть обусловлены распылением материала ка тода, обратным осаждением на катод частиц распыленного материала миграцией атомов по поверхности катода.

В случае сурьмяно-цезиевого катода вследствие разрушения снимает ся верхний активный слой и соответственно понижается чувствительность Резкое повышение чувствительности висмуто-цезиевого катода посл действия разряда, по-видимому, объясняется тем, что под ударами ионо происходит измельчение соединения висмута с цезием и происходит ка бы добавочная активация катода.

Этот метод может быть использован для выяснения изменений поверх ности катодов в газонаполненных фотоэлементах.

Цитированная литература

1. Фример А. И., Герасимова А. М., ЖТФ, 26, 726 (1956).

Материалы
Совещания по магнитной радиоспектроскопии

(Казань, 30 мая — 2 июня 1955 г.)